Zur Kenntnis der Konstitution

der

Silberammoniakverbindungen.

Inaugural-Dissertation

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Samuel Sabbath

aus **Jerusalem.**

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1903.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Herrn Berthold Israel

als Beweis

der Dankbarkeit und herzlicher Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Die Ansichten über die Konstitution der Ammoniaksilberverbindungen.

Die Frage nach der Konstitution der zuerst von Rudolf Finkener[1]) entdeckten sogenannten komplexen Säuren ist die Veranlassung gewesen, dass manche Chemiker die Theorie von der Wertigkeit als unbrauchbar oder mindestens einer durchgreifenden Änderung bedürftig bezeichneten.

Diese Anschauung kommt besonders in eine Arbeit von Abegg und Bodlaender[2]) zum Ausdruck, die an Stelle des alten Begriffes der Valenz die Elektroaffinität zu setzen wünschen. Zwar müssen die Verfasser zugeben, dass mit Hülfe des von ihnen verworfenen Valenzbegriffes selbst die kompliziertesten Verbindungen der organischen Chemie in Bezug auf ihre Konstitution eine vollständige ausreichende Erklärung finden und dass für diese Verbindungen die Elektroaffinität wenig Bedeutung hat. Diesen Umstand schreiben sie der Tatsache zu, dass die organischen Verbindungen im allgemeinen eine geringe Dissoziationsfähigkeit besitzen und dass die dadurch gekennzeichnete molekulare Festigkeit daher wesentlich durch eine direkte Atomverkettung bedingt ist, welche letztere wiederum ihre Begründung

[1]) R. Finkener, Ber. d. D. chem. Ges. 11,1638.

[2]) Abegg u. Bodlaender, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 20, 453 (1899).

und Erklärung in der Wertigkeit findet. Bei den meisten anorganischen Verbindungen dagegen soll in der mehr oder minder grösseren elektrolytischen Dissoziation der Beweis dafür liegen, dass die Bindung der Atome nicht in einer gegenseitigen Affinität der Atome, sondern in der Affinität derselben zur elektrischen Ladung zu suchen ist. Eine Folge dieser Abegg und Bodlaender'schen Hypothese ist die Annahme, dass die Atome der verschiedenen Elemente eine verschiedene Elektroaffinität besitzen und die stärksten elektroaffinen Elemente daher solche Salze bilden müssen, die in wässriger Lösung am stärksten dissoziiert sind. Letztere Eigenschaften zeigen in besonderm hohem Grade die Alkalisalze, schon in geringerem Masse diejenigen der Erdalkalien und so fort, bis die Eigenschaft der Dissoziation bei den Platinmetallen am wenigsten ausgeprägt erscheint. Vergleicht man die Wertigkeit der einzelnen Metalle in den stärker dissoziierten Verbindungen, so wäre demnach die Elektroaffinität fast umgekehrt proportional der Valenz.

Abegg und Bodlaender deduzieren dann weiter, dass Salze, die mit grosser Affinität versehene Atome enthalten und daher beim Lösen stark dissoziieren, selbständig auftretende Jonen liefern. Die schwächer elektroaffinen Jonen dissoziieren dagegen wenig und werden durch die Anwesenheit eines stärker jonisierten Bestandteils gezwungen, sich mit anderen Neutralteilen zu vereinigen und die sogenannten Komplexe zu bilden, die naturgemäss stärker elektroaffin sein müssen als das einzelne Jon selbst. Es ist nicht zu leugnen, dass diese An-

schauung von einer Elektroaffinität, die bei der Konstitution der chemischen Verbindungen demnach die Hauptrolle zu spielen hätte, sehr viel für sich hat und dass dadurch viele Schwierigkeiten in der Erklärung der Konstitution mancher kompliziert zusammengesetzten Verbindungen, wie der Arsenmolybdänsäure, der Kieselwolframsäure u. s. w., beseitigt werden.

Wenn aber im Anschluss an diese Theorie auch die Konstitution der Doppelsalze z. B. der Alaune oder Doppelcyanide eine ähnliche sein soll wie die der komplexen Verbindungen, dann ergeben sich ganz unhaltbare und falsche Vorstellungen über diese einfachsten Arten additiver Produkte. So wollen Abegg und Bodlaender den Chromalaun als das Kaliumsalz einer Chromschwefelsäure auffassen, deren Konstitution danach die folgende wäre:

$$H_2{+}{+}\left\{(Cr_2SO_4)3\,.\,SO_4\right\}{-}{-}$$

und folgerichtig müssen die Verfasser daher das Quecksilbercyanidcyankalium als das Kaliumsalz der Quecksilbercyanidcyanwasserstoffsäure von der Konstitution

$$H_2{+}{+}\left\{Hg(CN)_2\,.\,(CN)_2\right\}{-}{-}$$

erklären. Wenn man aber noch allenfalls bei diesen Verbindungen die Abegg und Bodlaender'sche Theorie gelten lassen wollte, so gibt es doch eine ganze Reihe von Doppelsalzen, bei denen eine derartige Auffassung von vorneherein den Stempel der Unwahrscheinlichkeit an sich trägt. Als Beispiel

führe ich an, das von Darby[1]) dargestellte Silberbichromatquecksilbercyanid.

$$Ag_2Cr_2O_7 + Hg(CN)_2,$$

welches demnach ein Silberderivat der Quecksilbercyaniddichromsäure:

$$H_2{}^{++}\{Hg(CN)_2 . Cr_2O_7\}^{--}$$

sein müsste. Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme ist so augenfällig, dass es einer Widerlegung nicht bedarf. Überhaupt zeigt das ganze Verhalten der als Doppelsalze bezeichneten Verbindungen, sobald sie in Lösung oder in fester Form zum Elektrolyten gemacht werden, den grossen Mangel der Abegg uud Bodlaender'schen Theorie von einer Elektroaffinität, der besonders bei den Kupferalkalidoppelsalzen zu erkennen ist.

Noch viel weniger als bei den Doppelsalzen kann die Abegg und Bodlaender'sche Hypothese bei der Konstitution der Metallammoniakverbindungen in Betracht kommen. Höchstens könnte sie bei der Betrachtung über die Konstitution der Aminbasen des Platins, Rhodiums, Chroms und Kobalts beschränkte Anwendung finden. Jedoch lassen sich die Kupferammoniak- und Silberammoniaksalze jener Theorie nicht unterordnen.

Die bisher bekannten Silberammoniakverbindungen enthalten auf zwei Atome Silber in den meisten Fällen vier Moleküle Ammoniak. Wenn ausser diesen mit vier Moleküle behafteten Silberammoniakverbindungen solche mit drei, zwei oder

[1]) Darby, Ann. d. Chem. und Pharmacie 65, 209.

einem Molekül Ammoniak nicht oder nur schwierig zu erhalten sind, so ist dies bei der Betrachtung der Konstitution dieser Verbindungen von grundlegender Bedeutung und viel zu wenig bisher berücksichtigt worden.

Die ersten Chemiker, welche sich ein Bild über die Konstitution der Silberammoniakverbindungen zu machen suchten, legten gar keinen Wert auf die Menge der von einem Molekül Silber aufgenommenen Ammoniakmoleküle. In späterer Zeit versuchte man wohl diesen Umstand zu berücksichtigen, doch ist es nie zu eingehenden Untersuchungen gekommen.

Erst in der neuesten Zeit ist von Werner[1]) in seinen Abhandlungen „Über die Konstitution der anorganischen Verbindungen", die Menge der Ammoniakmoleküle in den Metallammoniakverbindungen als Ausgangspunkt für eine eigenartige Theorie der Konstitution derselben genommen worden. Während aber die früheren Forscher einen zu geringen Wert auf die Anzahl der Ammoniakmoleküle legten, hat Werner diesem Umstande eine zu grosse Bedeutung beigelegt und infolgedessen muss auch seine Hypothese mangelhaftig sein.

Ehe ich jedoch auf die Einzelheiten meiner Einwürfe gegen die Wernersche Ansicht eingehe, will ich zunächst im Zusammenhang die Ansichten geben, welche während der Entwickelung der wissenschaftlichen Chemie über die Konstitution der Silberammoniakverbindungen aufgetreten sind.

---

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 267; 8, 153 u. f. und 9, 283 u. f.

Berzelius, Rammelsberg, Claus u. a. fassten die Silberammoniakverbindungen als gepaarte Salze auf, denen danach die Konstitution:

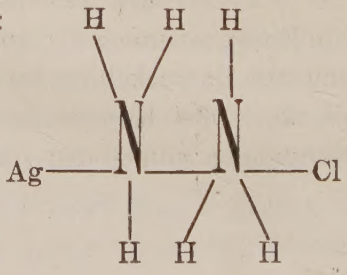
$$AgCl\{NH_3\{$$
$$\{NH_3\{$$

zukommen sollte. Diese älteste Ansicht ging von der Vermutung aus, dass das Ammoniak in den Ammoniakverbindungen eine ähnliche Rolle spiele wie das Wasser bei der Krystallbildung, dass demnach das Ammoniak nur dazu diene, den Metallsalzen, die vielfach nicht krystallisierte Substanzen darzustellen die geometrische Form einer Krystallstruktur zu ermöglichen.

Den ersten Versuch die Konstitution der Metallammoniaksalze auf strukturchemischerweise zu erklären unternahm Blomstrand in seinem Buche „Die Chemie der Jetztzeit“ (Heidelberg 1866). Nach seiner Ansicht hätte man die Metallammoniakverbindungen als Derivate von offenen Stickstoffwasserstoffketten, die den offenen Kohlenstoffwasserstoffketten ähnlich gebildet sein, zu bezeichnen. Nach dieser Ansicht muss daher dem Ammoniaksilberchlorid die Konstitution:

$$AgNH_3 — NH_3 — Cl$$

oder genauer:



zukommen. Die Blomstrandsche Theorie über die Konstitution der Metallammoniake ist diejenige, welche die meiste Wahrscheinlichkeit besitzt, zumal wenn man die in organischen Verbindungen oftmals zu beobachtende Fähigkeit der Stickstoffatome berücksichtigt, sich kettenförmig aneinander zu lagern.

Auch das Verhalten der einzelnen Ammoniaksilbersalze steht wie ich später selber zeigen werde am meisten im Einklang mit dieser Blomstrandschen Konstitutionstheorie und sind an anderen Metallammoniaken in ganz ähnlicher Weise, besonders von Jörgensen[1]) veröffentlicht worden. Die Untersuchungen des letzteren sprechen ganz offenbar für das Vorhandensein offener Stickstoffwasserstoffketten in den Metallammoniaksilberverbindungen und werde ich auch auf diese Untersuchungen im Laufe meiner eingehenden experimentellen Arbeit öfters zurückkommen.

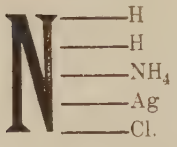
Aus der Zeit der Entwickelung und Darstellung der substituierten organischen Ammoniakverbindungen stammt eine andere Ansicht über die strukturchemische Konstitution der Metallammoniake. Man nahm an, dass diese Verbindungen als Ammoniakderivate aufzufassen seien, in welchem die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome teilweise durch Metall und teilweise durch Ammonium substituiert werden. Nach dieser Auffassung

[1]) Jörgensen, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 5, 147 und 7, 289.

muss das Ammoniaksilberchlorid die Struktur besitzen:

$$Ag - NH_2 - Cl$$
$$NH_4$$

oder



Diese Ammoniaktheorie wurde zuerst von Reiset ausgesprochen und ist dann auch von A. W. Hoffmann, Rammelsberg u. a. vertreten worden.

Nach der Einführung des Begriffes Radikal entstand auch über die Konstitution der Metallammoniakverbindungen eine neue Anschauung, nach welcher dieselben als Salze eines zusammengesetzten Radikals aufgefasst werden sollten. Letzteres würde dann das Metallamoniak sein, welches mit Hydroxyl oder Sauerstoff die Basis geben müsste, die sich mit Säuren zu Salzen umzusetzen hätte. Diese Anschauung hat besonders Rammelsberg[1]) in seiner Arbeit „Über die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen" vertreten und zu begründen versucht.

Alle die bisher erwähnten Angaben über die Art der Konstitution der Ammoniakmetallverbindungen hat Werner in seinen bereits erwähnten Abhandlungen über die Konstitution anorganischer

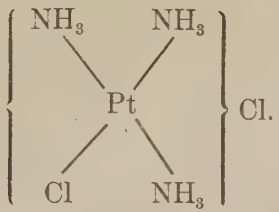
[1]) Rammelsberg, Sitzungber. d. Akadm. d. Wissenschaften 1888; 331.

Verbindungen durch theoretische Betrachtungen und einzelne experimentelle Erfahrungen widerlegen wollen. Seine Darlegungen bringen das Neue, dass gesättigte Verbindungen sich zwischen die beiden elektropolaren Bestandteile eines Salzes einschieben können, ohne an den Wertigkeitsbeziehungen dieser Bestandteile zu einander etwas zu ändern. Werner denkt sich die Metallamoniaksalze so konstituiert, dass um das von dem Metall dargestellte Kation sich die Ammoniakmoleküle gruppiert haben, jedoch nur eine Art indifferenter Rolle spielen und durch ihre Anwesenheit eine direkte Anlagerung des Anions an das Kation hindern.

Das Vorhandensein solcher Verbindungen erscheint zunächst nach allem was wir über die Bildung neutraler Salze wissen, unglaubwürdig. Jedoch lassen sich viele Beispiele dafür anführen, dass zwei gegenseitig nach einem Ausgleich strebende Kräfte dies auch erreichen, wenn sie durch ein indifferentes Medium getrennt sind. Ausser den von Werner selbst angeführten Beispielen von den beiden Metallkugeln kann man auch das Verhalten zweier entgegengesetzten Magnetpole anführen, die sich, wenn sie durch ein nichtmagnetisches Stück Eisen von einander getrennt sind, fast ebenso sehr festhalten, als wenn das trennende Medium nicht vorhanden wäre. Werner sucht seine in den Rahmen der bisher üblichen Anschauung über die Konstitution nicht mehr hineinpassende Ansicht auch noch dadurch zu stützen, dass bei den für diese Arbeit in Frage kommenden Ammoniaksilberver-

bindungen stets vier Ammoniakgruppen im Molekül enthalten sind und dass diese Zahl auch die Menge der Sauerstoffatome angibt, um sämtlichen negativen Radikalen den Charakter starker Jonen zu verleihen und den im Molekül enthaltenen Sauerstoff als Hydroxylwasserstoff in leicht dissoziierbarem Zustand zu versetzen. Ebenso wie der Komplex MO_4, worin M ein Atom der Elemente Schwefel, Selen, Wolfram, Molybdän, Chrom, Chlor, Phosphor u. s. w. bedeutet, die Zahl vier den Grenzwert des Sauerstoffgehaltes darstellt, hat man in den Metallammoniakverbindungen den Komplex $M(NH_3)_4$, worin M ein Atom Platin, Palladium, Kupfer u. s. w. bezeichnet. Die Wertigkeit des Komplexes MO_4 richtet sich nach der Wertigkeit des von Werner als zentral zu den vier Sauerstoffatomen gedachten Atoms M und in gleicher Weise ergibt sich die Wertigkeit des Komplexes $M(NH_3)_4$. In längeren Ausführungen versucht Werner die Ähnlichkeit dieser beiden Komplexe zu begründen, indem er die Beziehungen zwischen der Schwefligen — und Schwefelsäure, der Phosphorigen — und der Phosphorsäure vergleicht mit den Metallammoniakverbindungen, von welchen er besonders das Platodiaminochlorid und Platomonodiaminchlorid anführt. Ersterem gibt er die Konstitution:

und lässt durch Austreten eines Moleküls Ammoniak unter teilweisen Funktionswechsel des Säurerestes das Monodiaminochlorid von folgender Konstitution entstehen:



Die Unwahrscheinlichkeit des plötzlichen Funktionswechsels und die Tatsache, dass die Silberammoniakverbindungen auf zwei Atome Silber 1, 2, 3 und 4 Moleküle Ammoniak enthalten können, veranlassten mich, eine Anzahl von Ammoniaksilberverbindungen darzustellen und ihr Verhalten zu untersuchen, um neue Momente aufzufinden, welche für die eine oder andere Ansicht über die Konstitution dieser Verbindungen sprechen würden.

Die Darstellung und das Verhalten der Ammoniaksilberverbindungen.

Es sind eine grosse Reihe von Ammoniaksilberverbindungen von den verschiedensten Verfassern beschrieben worden, die sich im allgemeinen von dem dargestellten Silberammonium ($AgNH_3$)[1]) oder dem hypotetischen Silberammonium ($AgNH_3$)2 ableiten lassen. Mit Ausnahme des Knallsilbers — Silberoxydammoniaks, von dem verschiedene Modi-

[1]) Weyl, Poggendorffs Ann. 123, Seite 353.

fikationen von Berthollet[1]), Faraday[2]), Higgins[3]) u. a. dargestellt, aber wegen ihrer explosiven Eigenschaft nicht näher untersucht sind, ist auch die Zusammensetzung der Silberammoniakverbindungen angegeben. Die meisten dieser Verbindungen enthalten auf zwei Atome Silber gewöhnlich vier Moleküle Ammoniak. Doch gibt es auch solche wie das Jodsilberammoniak — $2\,AgJ + NH_3$, welche auf zwei Atome Silber nur ein Ammoniak und solche wie das Ammoniumsilbernitrat — $AgNO_3 + 3NH_3$, die auf zwei Atome Silber sechs Moleküle Ammoniak enthalten. Zwischen diesen in Bezug auf ihre Ammoniakzahl als Grenzen zu bezeichnende Verbindungen existieren verschiedene Mittelglieder. Zu bemerken ist noch, dass die Ammoniaksilberverbindungen nur in wasserfreiem Zustande bekannt sind und dass ich daher wasserhaltige und anderseits solche Silberammoniakdoppelsalze zu erzielen suchte, bei denen das Ammoniak durch Wasser oder Alkohol teilweise ersetzt ist. Diese Bestrebungen das Ammoniak der Ammoniaksilbersalze gegen andere Radikale oder gesättigte Verbindungen auszutauschen, sind nicht neu. Denn schon Kurnakoff[4]) beschreibt Schwefelharnstoffsilbersalze, in denen der Schwefelharnstoff die Rolle des Ammoniaks der Ammoniaksilbersalze, übernommen hat. Auch die Menge des Schwefel-

[1]) Berthollet, Creell Ann. 1788 2, 390.

[2]) Faraday, Ann. d. Chem. u. Pharm. 9, 107.

[3]) Higgins, Supplem. z. chem. Wörterbuch von Klapproth und Wollff 2, 584.

[4]) Kurnakoff, Ber. d. D. chem. Ges. 24. 3960.

harnstoffs, welche auf zwei Atome Silber im Molekül dieser Verbindungen auftritt ist verschieden und kann vier bis sechs Moleküle betragen, wie Löwenstamm[1]) nachgewiesen hat.

Bei meinen folgenden Untersuchungen bin ich von den einfachen Silbersalzen ausgegangen, die ich sowohl unter den verschiedensten Bedingungen mit wässrigem als aus Ammoniakgas bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, behandelt habe. In den meisten Fällen habe ich auch das Verhalten der in Ammoniakflüssigkeit gelösten Silbersalze gegen Alkohol und die dadurch entstandenen neuen Salze untersucht.

Silberchromat.

Zur Herstellung der Ammoniaksilberchromate ging ich von dem normalen Silberchromat aus, dass ich in folgender Weise herstellte.

In einer etwa zwei Liter fassenden Porzellanschale wurden 19 g Kaliumchromat in ca. 500 cc Wasser gelöst. Zu dieser nahe zum Sieden erhitzten Lösung fügte ich unter Umrühren in langsamen Strahle 34,5 g reines Silbernitrat in 50 cc gelöst, hinzu. Der braunrote Niederschlag ballte sich nach einigem Erwärmen allmählich zusammen, und nachdem derselbe sich vollständig abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag so oft mit heissem Wasser dekantiert, bis einige Tropfen der Waschflüssigkeit mit Kaliumchromatlösung versetzt, keine Färbung mehr erkennen

[1]) Löwenstamm, Diss.-Berlin, 1901.

liessen. Zur Prüfung auf die Freiheit der Waschflüssigkeit an salpetersauren Silber wurde chromsaures Kali und nicht Salzsäure angewandt, weil der Niederschlag von chromsaurem Silber zwar zu den schwer löslichen Niederschlägen gehört, aber doch von Chlorsilber in dem Grade seiner Schwerlöslichkeit übertroffen wird. Man würde also bei Anwendung von Salzsäure als Reagens auf überschüssiges Silber in Waschwasser auch nach vollendetem Auswaschen des überschüssigen Silbernitrats eine Trübung von Silberchlorid erhalten. Der ausgewaschene Niederschlag wurde hierauf auf eine Nutsche gebracht und auf dem Wasserbade getrocknet.

Bei der Herstellung des Silberchromats erhält man ein Kaliumfreies Produkt, wenn man einen gegeringen Überschuss an Silbernitrat[1]) verwendet und ferner anstatt des von Jaeger und Krüss[2]) vorgeschlagenen Aufkochens mit siedendem Wasser auswäscht. Das Silberchromat ist wasserfrei und ergab bei der Analyse folgende Werte:

Substanz: 0,8548 g

0,5544g Ag

69,67 % Ag_2O

0,1959 Cr_2O_3

30,11 % CrO_3.

[1]) Nach Freese (Pogg. Annal. 140, 77) enthält der durch Zufügen von Silbernitrat zu Kaliumchromat entstehende Niederschlag von Silberchromat stets chromsaures Kali, welches sich nicht entfernen lässt. Dies ist nur dann der Fall, wenn zu wenig Silbernitrat verwendet wurde.

[2]) Jaeger und Krüss; Ber. d. Deutsch. Ges. 22, 2047.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu:

Ag_2O $69{,}67 : 232{,}0 = 0{,}300$
CrO_3 $30{,}11 : 100{,}5 = 0{,}300$ } 1 : 1.

Demnach hat das Salz die Zusammensetzung:

Ag_2CrO_4.

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	69,77	69,67
CrO_3	30,25	30,11.

Das Silberchromat stellt ein ziegelrotes amorphes Pulver dar. Es ist etwas löslich in heissem Wasser, wie auch schon von Meinecke[1]) beobachtet worden ist; in Ammoniaksalzen auch in Ammoniumchromat ist es löslich und wird von Ammoniakflüssigkeit, besonders in der Wärme sehr leicht aufgenommen. Starke Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es, schwächere Säuren verwandeln es in das Silberdichromat. — Ag_2Cr_2O7.

Ammoniaksilberchromate.

Um Amoniaksalze des Silberchromats zu erhalten, wurden 15 g bei 110° getrocknetes chromsaures Silber in 50 cc zehnprozentigem Ammoniak unter gelindem Erwärmen gelöst, so dass ein reichlicher Überschuss von Silberchromat vorhanden war. Die warme Lösung wurde vom ungelösten Silberchromat durch Filtrieren befreit. Beim Abkühlen schied sich aus derselben ein hellgelbes krystallinisches Salz ab, das langgestreckte Prismen von anscheinend tetragonalem Charakter bildete. Nach Entfernen der

[1]) Meinecke, Liebigs Ann. 261, 341.

überstehenden Flüssigkeit wurden die Krystalle schnell zwischen Fliesspapier abgepresst und der Analyse unterworfen.

Substanz: 0,5379 g
0,2864 g Ag
57,19 % Ag_2O
0,1038 g Cr_2O_3
25,36 % CrO_3.

Substanz: 0,3868 g
0,3279 g Pt
17,44 % NH_3.

Hieraus berechnet sich das Molekularverhältnis zu:

Ag_2O 57,19 : 232,0 = 0,247
CrO_3 25,36 : 100,5 = 0,252 } 1 : 1 : 4.
NH_3 17,44 : 17,0 = 1,026

Das Salz entspricht demnach der Formel:

$$Ag_2CrO_4 + 4NH_3.$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	57,93	57,19
CrO_3	25,09	25,36
NH_3	16,98	17,44.

Dieses Ammoniaksilberchromat, das bereits bekannt und zuerst von Mitscherlich[1]) dargestellt worden ist, krystallisiert in schönen, langen, goldgelben Nadeln, die leicht in einer Grösse von mehreren Centimetern Länge erhalten werden können. Sie verlieren beim Liegen an der Luft Ammoniak und nehmen demzufolge an der Oberfläche die rötliche Farbe des Silberchromats an. Von reinem Wasser werden die

[1]) Mitscherlich, Poggend. Ann. 12, 141.

Krystalle nur teilweise zersetzt, indem Ammoniak abgespalten wird und rotes unlösliches Silberchromat entsteht; heisses Wasser ruft diese Zersetzung viel schneller hervor. Bei zweistündigem Kochen mit Wasser ist die Zersetzung vollständig beendet, was daraus folgt, dass der Niederschlag von Silberchromat dann frei von Ammoniak ist. Natronlauge wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend ein, indem Silberammoniak[1]) unter Entwickelung von Ammoniak und gleichzeitiger Entstehung von Natriumchromat sich abscheidet. Schwefelnatrium wirkt auf das Doppelsalz ebenfalls zersetzend ein, was schon in der Kälte geschieht, indem sich Schwefelsilber abscheidet und Ammoniak frei wird.

Anstatt das Silberchromat in heissem Ammoniak zu lösen, kann man auch eine kalt gesättigte Lösung durch Verdunsten im Vakuum über Ätzkalk oder Natronkalk zur Krystallisation bringen. Die Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen Ammoniaksilberchromats, ergab sich bei der Analyse ebenfalls zu $Ag_2CrO_4 + 4\,NH_3$. Auch das chemische Verhalten dieses im Vakuum erhaltenen Salzes entspricht genau dem des Vorgehenden, dagegen ist die Krystallform triklin. Infolgedessen ist das Salz — $Ag_2CrO_4 + 4\,NH_3$ dimorph.

Wenn nach der Wernerschen Ansicht das Ammoniak in den Ammoniaksilbersalzen sich als

[1]) Die Entstehung des Knallsilbers beim Zersetzen des Ammoniaksilberchromats durch Kalilauge ist bereits von Mitscherlich beobachtet worden.

gesättigte Verbindung nur zwischen die beiden entgegengesetzt polaren Bestandteile des Silberchromats gelagert hat, so müssen auch andere gesättigte Verbindungen ähnliche Salze mit dem Silberchromat liefern wie das Ammoniak. Solche Verbindungen mit Thioharnstoff [1]) sind bekannt und entsprechen der Zusammensetzung:

$$\left\{Ag(CS(NH_2)_2)_2\right\} x$$

oder

$$\left\{Ag(CS(NH_2)_2)_3\right\} x$$

worin x den Säurerest bildet.

Um zu untersuchen, ob auch Alkohol an Stelle von Ammoniak eintreten kann, wurde das ammoniakalische Filtrat des aus warmem Ammoniak erhaltenen Salzes auf 60° erwärmt und bei dieser Temperatur so lange 96prozentiger Alkohol hinzugefügt, bis die Trübung, die zunächst beim Umrühren verschwand, dauernd blieb. Diese Trübung wurde durch etwas Ammoniak wieder fortgenommen. Während des Abkühlens der klaren Lösung schied sich allmählich ein gelbes krystallinisches Salz ab. Dieses wurde, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen war, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysiert.

Substanz: 0,5025 g

0,2459 g Ag

52,56 % Ag_2O

0,0877 g Cr_2O_3

22,93 % CrO_3.

[1]) Löwenstamm, Diss. Berlin 1901.

Substanz: 0,3101 g
0,2713 g Pt
15,26 % NH_3.
Substanz: 0,4933 g
0,1193 g Verlust bei 110°
24,18 % $NH_3 + H_2O$
$24{,}18 - 15{,}26 = 8{,}92$ % H_2O.

Hierfür berechnet sich das Molekularverhältnis zu:

Ag_2O	$52{,}56 : 232{,}0 = 0{,}226$	1 : 1 : 4 : 2.
CrO_3	$22{,}93 : 100{,}5 = 0{,}229$	
NH_3	$15{,}26 : 17{,}0 = 0{,}898$	
H_2O	$8{,}92 : 18{,}0 = 0{,}496$	

Demnach ist dieser Verbindung die Formel zuzusprechen:

$$Ag_2CrO_4 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

	Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O	53,15	52,56
CrO_3	23,02	22,93
NH_3	15,58	15,26
H_2O	8,25	8,92.

Dieses Doppelsalz, das bisher nicht beobachtet worden ist, krystallisiert in gelben, baumartig verzweigten Nadeln, die an der Luft Ammoniak verlieren und sich, je länger der Luft ausgesetzt, umsomehr röten. Durch längeres Liegen an der Luft verlieren sie schliesslich alles Ammoniak, indem Silberchromat, frei von Wasser und Ammoniak zurückbleibt. Dadurch unterscheidet es sich wesentlich von dem vorher erwähnten wasserfreien Salze. Derartige Beobachtungen, dass die Zersetzung von Ammoniaksalzen um so leichter vor sich geht, wenn sie Krystallwasser

enthalten, sind schon von Kunze [1]) gemacht worden, der besonders bei der Untersuchung von Ammoniakzinkcobaltcyanids, die auffallende Tatsache fand, dass aus diesen Ammoniaksalzen beim Liegen an der Luft dieselbe Anzahl von Ammoniak- und Wassermolekülen fortgehen, bis schliesslich ein wasserfreies Ammoniaksalz als luftbeständige Verbindung zurückbleibt. Dieselbe vollständige Zersetzung in Silberchromat unter Entweichen von Ammoniak und Wasser wird schneller erreicht, wenn das Doppelsalz mit Wasser erwärmt wird. Von Natron oder Kalilauge wird das Salz in Silberoxyd und Ammoniak zersetzt, wobei auch Knallsilber entsteht. Auch von Schwefelnatrium wird es wie das wasserfreie Ammoniaksilberchromat zu Schwefelsilber unter Entweichen von Ammoniak zersetzt. Im übrigen verhält es sich gegen Säuren wie die Vorhergehenden. Zu bemerken ist noch, dass durch den Zusatz von Alkohol zu ammoniakalischem Silberchromat kein alkoholisches Ammoniaksilberchromat entsteht. Selbst der durch eine grosse Menge von Alkohol erzeugte feinpulverige Niederschlag ist frei von Alkohol und es gelang mir auch nicht durch mehrfaches Variieren der Versuche ein Alkohol enthaltendes Salz zu erzielen.

Versetzt man eine ammonikalische Lösung von chromsaurem Silber mit Ammoniumchromat oder mit so viel Chromsäure, dass die Lösung noch stark alkalisch reagiert, so scheiden sich nach einigem Stehen in der Glocke über Natronkalk grosse, gelb-

[1]) Kunze, Dissertation, Berlin 1900.

gefärbte Krystalle aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wurden die Krystalle mit Fliesspapier getrocknet und der Analyse unterworfen. Ich erhielt folgende Daten:

Substanz: 0.4644 g
0,2534 g Ag
58,61 % Ag_2O
0,1289 g $Cr O_3$
36,46 % CrO_3.

Substanz: 0,5156 g
0,1201 g Pt
4,06 % NH_3.

Wasser bestimmte ich aus der Differenz zu:
2,20 % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O	57,61 : 232,0 = 0,253	2 : 3 : 2 : 1.
CrO_3	36,46 : 100,5 = 0,363	
NH_3	4,06 : 17,0 = 0,239	
H_2O	2,20 : 18,0 = 0,122	

Das Salz entspricht demnach der Formel:

$$2\ Ag_2CrO_4 \cdot (NH_4)\ CrO_4.$$

	Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O	56,76	57,61
CrO_3	36,88	36,46
NH_3	4,16	4,06
H_2O	2,20	2,20.

Dieses Doppelsalz, das bisher nicht beobachtet worden ist, bildet grosse quadratische Platten und löst sich in kaltem Wasser leicht auf; heisses Wasser zersetzt es genau wie die zwei vorhergehenden

Doppelsalze, indem Ammoniumchromat in Lösung geht und Silberchromat sich abscheidet. Die gelbgefärbten quadratischen Krystalle, die manchmal eine Grösse von mehreren cm erreichen, sind auch beim längeren Liegen an der Luft beständig. Dagegen erleiden sie eine gewisse Zersetzung, wenn sie mehrere Stunden bei 100° erwärmt werden, was daran zu erkennen ist, dass die Verbindung sich rötlich färbt. Gegen Natronlauge verhält sich das Doppelsalz genau wie die vorhergehenden Ammoniaksilberchromate.

Die Ammoniaksilberchromate haben dieselbe gelbe Farbe, wie das Ammoniumsilberchromat, während das ammoniakfreie Silberchromat dunkelrot aussieht. Aus diesem Grunde wird man zu der Annahme gezwungen, dass die Ammoniakmoleküle in eine bestimmte Verbindung zur Chromsäure getreten sind. Wenn dies aber der Fall ist, dann wird die Blomstrandsche Konstitutionsformel für die Ammoniaksilberchromate vorzuziehen sein und diesen daher die Struktur

$$\left.\begin{matrix} Ag—NH_3—NH_3 \\ Ag—NH_3—NH_3 \end{matrix}\right\rangle CrO_4$$

zukommen. Bei dieser Konstitution ist auch der Umstand berücksichtigt, dass das Silber leicht mit dem Ammoniak eine Verbindung, das Knallsilber bildet, und anderseits wird durch die an der Chromsäure sitzenden Ammoniakmoleküle diesen Ammoniaksilberverbindungen der Charakter des normalen Ammoniumchromats verliehen. Letzteres gibt diesen Doppelsalzen die gelbe Farbe. Beim Behandeln mit

Wasser müssen diese Ammoniaksilbersalze sich zunächst so zersetzen, dass Ammoniumchromat und Knallsilber entsteht. Auf letzteres wirkt dann das Ammoniumchromat zersetzend ein unter Bildung von Silberchromat. In der Tat ist das durch Zersetzen der Ammoniaksilberchromate mit Wasser entstehende Silberchromat sehr fein verteilt, was nicht der Fall sein kann, wenn das Ammoniak, wie Werner es wünscht, nur eine passive Rolle als zwischenlagerndes Produkt bilden soll.

Zur Untersuchung der vorstehenden Silberchromate wurden dieselben mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und dann in Wasser gelöst. Nach dem Zusatz von Alkohol und Salzsäure und etwa 24stündigem Stehen, wurde der Niederschlag von Chlorsilber abfiltriert, im Leuchtgasstrome reduziert und als Silber gewogen. Das grüne Filtrat ergibt mit Ammoniak nur eine ungenügende Fällung von Chromhydrooxyd. Dasselbe gilt, wenn Schwefelammonium zur Fällung angewendet wird. Aus diesem Grunde verfuhr ich zur Bestimmung des Chroms so, dass ich die in einer Porzellanschale mehrmals mit Salpetersäure eingedampfte Lösung in eine Platinschale brachte und nach dem Eindampfen mit Salpeter und wasserfreiem Natronhydrat bis zum beginnenden Schmelzen erhitzte.[1]) Das Schmelz-

[1]) Dieses Schmelzen kann ohne Beschädigung der Platinschale vorgenommen werden, wenn die Temperatur unterhalb heller Rotglut bleibt und wenn vorher geschmolzenes und daher von Wasser freies Natronhydrat verwendet wird.

produkt wurde im warmen Wasser aufgeweicht, mit Salpetersäure neutralisiert und dann auf dem siedenden Wasserbade mit einer Lösung von Quecksilberoxydulnitrat versetzt, dessen genügender Zusatz an dem Zusammenballen des rotbraunen Niederschlags zu erkennen ist. Zur Neutralisation setzt man dann zweckmässig frischgefälltes Quecksilberoxyd[2]) hinzu, lässt die Lösung noch einige Zeit auf dem Wasserbade, filtriert dann ab, wäscht mit Wasser aus, welches eine Spur Quecksilberoxydulnitrat enthält und kann im Platintiegel veraschen, ohne ein Brüchigwerden desselben zu befürchten. Um alles Quecksilber zu entfernen, muss man den Tiegel wenigstens zehn Minuten bis zur hellen Rotglut erhitzen und erhält dann sehr schön grüngefärbtes Chromoxyd.

Die Ammoniakbestimmung wurde in der gewöhnlichen Weise durch Destillation des Salzes mit Kalilauge ausgeführt, das entweichende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, in Ammoniumplatinchlorid übergeführt und als Platin gewogen. Bei dieser Destillation ist jedoch zu beachten, dass beim Übergiessen des trockenen Salzes mit Natronlauge Knallsilber entsteht und infolgedessen beim Sieden stets Explosionen eintreten. Um dieselben zu vermeiden verfährt man so, dass man das Salz zunächst in Schwefelsäure löst und dann erst mit Natronlauge

[2]) Es ist besser, zur Neutralisation Quecksilberoxyd, als das gewöhnlich angewandte Ammoniak zu verwenden. (Holverscheit „Über die quantitative Bestimmung des Vanadins"; Diss.-Berlin, 1890, Seite 36)

behandelt. In diesem Falle findet nur sehr selten die Bildung von Knallsilber statt.

Noch viel besser gelingt die Zersetzung, wenn man Schwefelnatrium an Stelle von Natronlauge verwendet. Wenn letzteres durch etwas Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, so entweicht nur Ammoniak und kein Schwefelammonium, welch letzteres zuweilen bei Anwendung von schwach gelblich gewordenem Schwefelnatrium zu beobachten war.

Silbermolybdat.

Versetzt man eine Silbernitratlösung mit einer solchen von gewöhnlichem molybdänsauren Ammoniak ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$) so entstehen je nach der Konzentration der Lösung weisse bis gelblichweisse Niederschläge, die Molybdänsäure und Silber in wechselnden Verhältnissen enthalten. Neutrales molybdänsaures Kalium — K_2MoO_4 —[1]) oder neutrales molybdänsaures Natrium ($Na_2MO_4 + 2\,H_2O$) ergeben einen ganz ähnlichen gefärbten Niederschlag, der aber das normale Silbermolybdat darstellen soll.

Zur Entscheidung dieser Frage versetzte ich zunächt eine kalt gesättigte Lösung von gewöhnlichem molybdänsauren Ammoniak so lange mit einer Silbernitratlösung als noch ein Vermehren des schwach gelbgefärbten Niederschlages zu bemerken war. Alsdann wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag so lange mit heissem Wasser behandelt, bis ein Teil des Wasch-

---

[1]) Svanberg u. Struve, Journ. f. prakt. Chemie 61, 468.

wassers nach dem Eindampfen nur noch ganz schwach die gelbe Natriumflamme ergab. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade wurde der Rückstand untersucht und ergab bei der Analyse folgende Werte:

Substanz: 0,4034 g

0,1342 g Ag

35,72 % Ag_2O

0,2799 g MoS

62,30 % MoO_3.

Hieraus berechnet sich das Molekularverhältnis zu:

Ag_2O 35,72 : 232 = 0,154 } 1 : 2,81

MoO_3 62,30 : 144 = 0,433 } 5 : 14.

Das Salz entspricht demnach der Formel:

$$5\,Ag_2O + 14\,MoO_3$$

oder

$$Ag_{10}Mo_{14}O_{47}.$$

Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O 36,52	35,72
MoO_3 63,48.	62,30.

Die Entstehung des sauren Silbermolybdats ist nur dadurch zu erklären, dass beim Hinzufügen des salpetersauren Silbers zum Ammoniummolybdat sich ein saures Silbersalz und ein wenig saures Ammoniummolybdat gebildet hat. Ferner habe ich die Beobachtung gemacht, dass beim Auswaschen des gelben Niederschlages mit heissem Wasser stets Silbermolybdat im Waschwasser auftrat. Die Menge des im Waschwasser enthaltenen Silbers und der zugleich auftretenden Molybdänsäure entspricht annähernd dem Verhältnis von Ag_2O zu M_0O_3 wie 1:1, da ich

in ca. 300 cc des Waschwassers 0,0104 % Ag_2O und 0,00615 % MoO_3 gefunden habe. Aus diesen beiden Zahlen berechnen sich die Zahlen der Komponenten zu:

$$\frac{0{,}0104}{232} = 0{,}000448 : \frac{0{,}00615}{144} = 0{,}000427,$$

also annähernd wie 1:1. Setzt man das Auswaschen des gelben Niederschlages von Silbermolybdat sehr lange fort, so enthält der Rückstand ein Silbermolybdat, welches auf ein Molekül Silberoxyd bis zu vier Moleküle Molybdänsäure enthält.

Zur Herstellung von neutralem Silbermolybdat verfuhr ich so, dass ich in eine Lösung von 34,0 g Silbernitrat in 500 cc Wasser gelöst die äquivalente Menge, nämlich 24,0 g reines normales Natriummolybdat, gelöst in ebenfalls so viel Wasser, hinzufügte. Der entstandene weissgelbliche Niederschlag wurde nochmals mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann auf dem Wasserbade getrocknet und analysiert.

Substanz: 0,6844 g

0,4210 g Ag

61,52 % Ag_2O

0,2891 g MoS_2

38,01 % MoO_3.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu:

Ag_2O 61,52 : 232,0 = 0,265
MoO_3 38,01 : 143,9 = 0,264 } 1 : 1

Demnach ist das Salz zusammengesetzt:

Ag_2MoO_4.

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	61,70	61,52
MoO_3	38,30	38,01.

Es ist daher normales Silbermolybdat, wie es bereits von Svanberg und Struve[1]) erhalten worden ist. Dem äusseren Ansehen nach unterscheidet sich dieses Salz von dem vorgehenden fast gar nicht. Von heissem Wasser wird es ebenfalls zersetzt, indem ein saures Silbermolybdat zurückbleibt. Von Mineralsäuren wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, indem sich Molybdänsäurehydrat und das entsprechende Silbersalz bildet. Natronlauge zersetzt das Salz unter Abscheidung von Silberoxyd, Schwefelnatrium unter Abscheidung von Schwefelsilber. In Ammoniumsalzen, besonders aber in Ammoniakflüssigkeit, sind beide Molybdate leicht löslich.

Ammoniaksilbermolybdate.

Zur Herstellung von Ammoniaksilbermolybdate verwendete ich das normale Silbermolybdat. Dieses Salz wurde so lange in warmes Ammoniak eingetragen als es sich darin auflöste und die vom ungelösten Silbermolybdat durch Filtrieren befreite Lösung dann über Natronkalk zur Krystallisation gebracht. Beim Konzentrieren der Lösung schieden sich wasserklare, glasglänzende, das Licht stark reflektierende Krystalle aus, welche sich aber, sobald sie an der Luft gebracht werden, leicht zersetzen, indem sie trübe werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Anscheinend stellen die Krystalle qua-

[1]) Svanberg und Struve, Journ. f. prktsch. Chem. 61, 468.

dratische Säulen dar. Bei der Untersuchung erhielt ich folgende Resultate:

Substanz: 0,4511 g
0,2132 g Ag
50,76 % Ag_2O
0,1571 g MoS_2
31,35 % MoO_3.

Substanz: 0,6153 g
0,4832 g Pt
13,69 % NH_3.

Substanz: 0,4844 g
0,0844 g Verlust bei 110°
17,43 % $H_2O + NH_3$

$17{,}43 - 13{,}69 = 3{,}74$ % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O	50,76 : 232,0 = 0,219	1 : 1 : 4 : 1.
MoO_3	31,35 : 143,9 = 0,218	
NH_3	13,69 : 17,0 = 0,805	
H_2O	3,74 : 18,0 = 0,208	

Demnach ist dem Salz die Formel zuzusprechen:

$$Ag_2MoO_4 + 4\,NH_3 + H_2O.$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	50,22	50,76
MoO_3	31,17	31,35
NH_3	14,72	13,69
H_2O	3,85	3,74.

Durch Verdunsten einer Lösung von normalem Silbermolybdat in Ammoniak soll nach Widmann[1])

[1]) Widmann, Bulletin d. l. soc. chim. d. Paris [2] 20, 64.

ein wasserfreies Ammoniksilbermolybdat von der Zusammensetzung $Ag_2MoO_4 + 4\,NH_3$ entstehen. Es ist mir nicht gelungen, dieses wasserfreie Salz zu erhalten und vermute ich daher, dass die Widmann'sche Angabe auf einem Irrtum beruht. Die Eigenschaften des von mir dargestellten mit einem Molekül Wasser versehenen Ammoniaksilbermolybdates sind denjenigen der Ammoniaksilberchromate sehr ähnlich. In Wasser löst sich auch diese Verbindung nur unter teilweiser Zersetzung auf; durch Kochen mit Wasser entsteht ein Niederschlag von ammoniakfreiem Silbermolybdat, das auch zurückbleibt, wenn das Salz längere Zeit bei 100° erhitzt wird. Wenn man die trockene Doppelverbindung an der Luft liegen lässt, so werden die durchsichtigen, glasartigen Krystalle trübe und zerfallen schliesslich zu einem weissen Pulver, welches aber noch Ammoniak enthält. Dieses Pulver hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $Ag_2MoO_4 + 3\,NH_3$; wenigstens stimmen die von mir gefundenen Zahlen mit dieser Formel am meisten überein. Bei der Verwitterung des Salzes $Ag_2MoO_4 + 4\,NH_3 + H_2O$ ist also nicht nur das Wasser, sondern auch ein Molekül Ammoniak entwichen und man hat hier dieselbe Erscheinung wie sie schon von Kunze[1]) früher beobachtet worden ist.

Auch das von mir dargestellte saure Silbermolybdat von der Formel $5\,Ag_2O + 14\,MoO_3$ löst sich in Ammoniak ziemlich leicht auf. Aus dieser

[1]) Vergleiche Seite 22 dieser Arbeit.

Lösung wird durch Alkohol ein sehr fein verteiltes weisses Salz ausgeschieden. Um dasselbe in grösseren Krystallen darzustellen, löste ich 12 g des feingepulverten Silbermolybdats: $5\,Ag_2O.14\,MoO_3$ in überschüssigem Ammoniak in der Wärme auf. Zu der warmen klaren Lösung wurde so lange 96 proz. Alkohol hinzugefügt bis eine auch nach dem Umrühren bleibende weisse Trübung entstanden war, die durch Hinzutröpfeln von Ammoniak wieder entfernt wurde. Beim langsamen Erkalten der Lösung schieden sich lange glänzende Nadeln ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wurden. Nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier ergaben diese Nadeln bei der Analyse folgende Werte.

Substanz: 0,5428 g
0,1805 g Ag
35,72 % Ag_2O
0,2623 MoS_2
44,64 % MoO_3.

Substanz: 0,3561 g
0,3009 g Pt
14,74 % NH_3.

Wasser wurde aus der Differenz bestimmt zu ..... 4,90 % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O	35,72 : 242,0 = 0,154	1 : 2 : 6 : 1.
MoO_3	44,64 : 143,9 = 0,310	
NH_3	14,74 : 17,0 = 0,867	
H_2O	4,90 : 18,0 = 0,272	

Somit hat dieser Körper die Zusammensetzung:

$$Ag_2O.2\,MoO_3.6\,NH_3 + H_2O$$

oder $$Ag_2(NH_4)2\,Mo_2O_8 + 4\,NH_3$$

oder $$Ag(NH_4)MoO_4 + 2\,NH_3.$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	36,23	35,72
MoO_3	45,00	44,64
NH_3	15,94	14,74
H_2O	2,81	4,90.

In diesem bisher nicht bekannten Ammoniaksilbermolybdat hat man es daher mit einer Doppelverbindung von normalem Silbermolybdat und normalem Ammoniummolybdat zu tun, welche sich zu gleichen Molekülen vereinigt haben. Ausserdem enthält diese Doppelverbindung Ammoniak und ist daher ein Ammoniaksilberammoniummolybdat, welches ebenso wie das vorher beschriebene Ammoniaksilbermolybdat auf ein Molekül Silbermolybdat vier Moleküle Ammoniak enthält. Während aber das vorher beschriebene Ammoniaksilbermolybdat ein Molekül Wasser enthält, ist dieses neue Salz wasserfrei und ist daher zu vermuten, dass das eine Wassermolekül des ersten Salzes hier durch ein Molekül Ammoniummolybdat vertreten ist. Dass das Ammoniaksilberammoniummolybdat aus normalem Silbermolybdat und Ammoniak nicht zu erhalten ist, ist ohne weiteres klar. Beim Lösen des sauren molybdänsauren Silbers in Ammoniak entsteht zunächst normales Silbermolybdat und molybdansaures Ammonium, wodurch erst die Bildung dieser neuen

Verbindung ermöglicht wird. Wenn dies der Fall ist, dann muss dieses Ammoniaksilberammoniummolybdat auch entstehen, wenn normales Silbermolybdat in einer stark ammoniakalischen Lösung von gewöhnlichem Ammoniummolybdat eingetragen und wie vorher mit Alkohol versetzt wird. In der Tat konnte ich unter diesen Umständen dieselben nadelförmigen Krystalle von der obenerwähnten Zusammensetzung erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Ammoniaksalze; wie dieses teilt es mit dem Ammoniaksalze die Eigenschaft, sich beim Erhitzen zu Ammoniak und Hinterlassen von saurem Silbermolybdat zu zersetzen. Ein Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser ist auch nicht möglich, da es beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung unter Abgabe von Ammoniak und Ammoniummolybdat einen Niederschlag von Silbermolybdat ergibt. Diese Zersetzung wird vervollständigt, wenn die wässrige konzentrierte Lösung zwei Stunden lang im lebhaften Sieden erhalten wird. Ähnlich wie das Ammoniaksilbermolybdat $Ag_2MoO_4 + 4\ NH_3 + H_2O$ werden die farblosen, nadelförmigen, glasglänzenden Krystalle durch Liegen an der Luft matt, was ebenfalls auf einen Verlust von Ammoniak hinweist. Das Doppelsalz ist in Wasser leicht löslich, von Schwefelnatrium wird es zu Schwefelsilber, während es von Kali- oder Natronlauge unter Abscheiden von Knallsilber zersetzt wird.

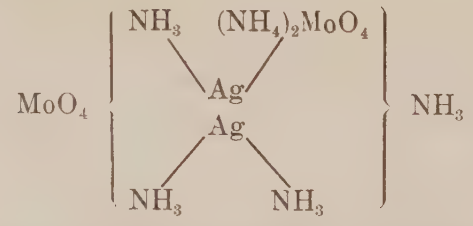
In den beiden von mir dargestellten Silbermolybdaten sind auf ein Molekül Silberoxyd vier Moleküle Ammoniak enthalten. Nach meinen Versuchen sind

Verbindungen mit grösserer oder geringerer Menge Ammoniak nicht herzustellen Es muss daher diesen vier Molekülen Ammoniak enthaltenden Ammoniaksilbersalzen die grösste Beständigkeit zukommen. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, dass ein ziemlich beständiges Silberammonium existiert, dass als weisser Niederschlag aus ammoniakalischen Silberoxydlösungen durch Alkohol gefällt wird.

Dieses Silberammonium vereinigt sich mit Molybdänsäure, an der zwei Ammoniakmoleküle haften. Diesen Beziehungen gibt ebenfalls die Blomstrandsche Formel am besten wieder, so dass dem Ammoniaksilbermolybdat daher die Struktur:

$$\begin{matrix} Ag—NH_3—NH_3 \\ Ag—NH_3—NH_3 \end{matrix} \Big\rangle MoO_4$$

zukommen muss. Gegen die Ansicht Werners über die Konstitution dieser Verbindung spricht das von mir dargestellte Ammoniaksilberammoniummolybdat. Als Neutralteile hat man diesem Salze doch viel eher das Ammoniummolybdat anzusehen und nach Werner müsste daher dieser Verbindung die Zusammensetzung:



zukommen, eine Ansicht, deren Unwahrscheinlichkeit klar zutage tritt. Auch das Wassermolekül des Ammoniaksilbermolybdates findet nach Werner keine

genügende Erklärung. Wasser dürfte doch der geeignetste Neutralteil sein, der denkbar ist und als solcher daher nahe zum Silber treten:

$$\left\{ \begin{array}{c} NH_3 \quad H_2O \\ \diagdown \quad \diagup \\ Ag \\ \diagup \quad \diagdown \\ Ag \\ NH_3 \quad NH_3 \end{array} \right\} NH_3MoO_4.$$

Wäre die Verbindung so konstituiert, so müsste sie, selbst wenn ihr Entstehen möglich wäre, sofort zerfallen, indem Ammoniak und Wasser zu Ammoniumhydrooxyd sich vereinigten. Wenn dagegen die Blomstrandsche Ansicht als richtig angenommen wird, dann kann das Wasser mit dem Ammoniak gar nicht zur Reaktion kommen, sobald das Silberammonium nicht gespalten wird. Letzteres geschieht durch Erwärmen oder längeres Liegen an der Luft. In der Tat zersetzt sich das von mir dargestellte Ammoniaksilbermolybdat unter diesen Umständen und hinterlässt $Ag_2MoO_4 + 3\,NH_3$, dem dann die Konstitution

$$Ag\text{——}\quad\text{—}NH_3MoO_4$$
$$Ag\text{—}NH_3\text{—}NH_3MoO_4$$

zukommen wird, wobei von den beiden Silberatomen nur noch ein Ammoniak fester gebunden ist.

Silberwolframat.

Eine klare, siedend heisse Lösung von 27 g Natriumparawolframat — $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$ wurde mit einer verdünnten Silbernitratlösung versetzt bis eine Vermehrung des entstehenden Niederschlages nicht mehr zu bemerken war. Dieser Niederschlag blieb zunächst in der Flüssigkeit suspendiert und

erst nach viertelstündigem Kochen setzte er sich als feines Pulver ab. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag mit heissem Wasser ausgekocht. Nach halbstündigem Stehen hatte sich derselbe gut abgesetzt, so dass man die überstehende Flüssigkeit, die etwas milchig getrübt war, abgiessen konnte. In dieser Weise wurde zehn- bis zwölfmal verfahren, bis der Niederschlag selbst im Laufe von einigen Stunden sich nicht mehr absetzen wollte. Deshalb wurde mit ca. drei Liter Wasser in einem Stehzylinder gespült, indem er sich nach 20 bis 30 Stunden gut abgesetzt hatte. Das Waschwasser heberte ich ab und wiederholte diese Operation so oft, bis einige cc der abgeheberten Flüssigkeit nach dem Eindampfen keine Flammenreaktion auf Natrium mehr ergaben.

Als ich eine grössere Menge des Waschwassers eindampfte, erhielt ich einen ziemlich beträchtlichen Rückstand, der Silber und Wolframsäure enthielt. Bei der Bestimmung der molekularen Menge von Silberoxyd und Wolframsäure in diesen Rückstand ergab sich, dass auf ein Molekül Silber mehr als ein Molekül Wolframsäure vorhanden war. Da nach Gonzalez[1]) in der von mir beschriebenen Weise Silberparawolframat erhalten werden soll, so muss dieses Parawolframat durch heisses Wasser unter Abspaltung von normalem Silberwolframat zersetzt werden. In der Tat ist normales Silberwolframat etwas löslich in heissem Wasser. Dieses Verhalten der sauren Silberwolframate entspricht denen der

[1]) Gonzalez, Journ. f. prktsch. Chem. [2] 36, 44.

sauren Silbermolybdate. Aus diesem Grunde zeigten die nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Niederschläge nach dem Trocknen an der Luft wechselnde Zusammensetzung. Da ich jedoch wegen der Darstellung von Ammoniaksilberwolframate ein gleichmässig zusammengesetztes Material nötig hatte, so stellte ich mir eine grosse Menge des weissen Silberniederschlages her und trocknete ihn nach völligem Auswaschen auf dem Wasserbade. Das so getrocknete Salz ist dann wasserfrei und eine Durchschnittsprobe desselben ergab bei der Analyse folgende Daten:

Substanz: 1,0988 g
0,1812 g Ag
22,94 % Ag_2O
0,8483 g WO_3
77,20 % WO_3.

Hiernach berechnet sich das Molekularverhältnis zu:

$$\left.\begin{array}{ll} Ag_2O & 22{,}94 : 232 = 0{,}0989 \\ WO_3 & 77{,}20 : 232 = 0{,}3330 \end{array}\right\} \; 3 : 10.$$

Demnach entspricht das Salz der Formel:

$$3Ag_2O + 10WO_3$$

oder

$$Ag_6W_{10}O_{33}.$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	23,04	22,94
WO_3	76,96	77,20.

Vergleicht man die Zusammensetzung des von mir dargestellten Silberwolframats mit derjenigen des

Silberparawolframats — $Ag_{10}W_{12}O_{41} + 8H_2O$, so lässt sich erkennen, dass durch Austritt von zwei Moleküle normalem Silberwolframat, aus letzterem das erstere entstanden ist. Das Silbersalz bildet ein weisses, fein verteiltes, amorphes Pulver, welches nach dem Schmelzen krystallinisch erstarrt, ist merklich löslich in heissem Wasser, löst sich jedoch, wenn auch nicht sehr leicht, in Ammoniak und wird durch Salpetersäure unter Abscheiden von Wolframsäure zersetzt.

Ammoniaksilberwolframate.

Da sich das von mir dargestellte Silberwolframat leicht in Ammoniak löst, so stellte ich mir eine solche Lösung her, welche 10 g des Silbersalzes auf 40 cc Ammoniak enthielt. Beim Konzentrieren dieser Lösung auf dem Wasserbade schied sich das angewandte Silberwolframat in dem Masse wie Ammoniak entwich, wieder aus.

Bei einem zweiten Versuch brachte ich die ammonikalische Lösung des Silberwolframats unter eine mit Aetzkalk beschickten Glocke. Nach längerem Stehen bildeten sich in der Lösung glasartige, durchsichtige Krystalle bis zu 5 mm Kantenlänge, die anscheinend dem regulären System angehören. Ihre nähere krystallographische Bestimung war nicht möglich auszuführen, da sie an der Luft unter Abgabe von Ammoniak porzellanartig werden und zerbröckeln. Die aus der Mutterlauge herausgenommenen

und schnell abgetrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Daten:

Substanz: 0,4157 g
0,1611 g Ag
41,62 % Ag_2O
0,1726 g WO_3
41,52 % WO_3.

Substanz: 0,2247 g
0,1597 g Pt
12,40 % NH_3.

Substanz: 0,5477 g
0,0934 g Verlust bei 115°
17,06 % $H_2O + H_3$.

$17{,}06 - 12{,}40 = 4{,}66$ % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O $4162 : 232 = 0{,}179$
WO_3 $41{,}52 : 232 = 0{,}179$
NH_3 $12{,}40 : 17 = 0{,}729$
H_2O $4{,}66 : 18 = 0{,}259$
} 1 : 1 : 4 : 1.

Somit hat dieser Körper die Zusammensetzung:

$Ag_2WO_4 . 4\,NH_3 + H_2O$.

	Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O	42,18	41,62
WO_3	42,18	41,52
NH_3	12,36	12,40
H_2O	3,27	4,66.

Das Ammoniaksilberwolframat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, heisses Wasser löst es unter teilweiser Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und Silberwolframat sich abscheidet. Von

Schwefelnatrium und Natronlauge wird das Doppelsalz ebenfalls zersetzt; ersteres liefert Schwefelsilber, letzteres Knallsilber.

Ein wasserfreies Ammoniaksilberwolframat von der Zusammensetzung $Ag_2WO_4 + 4\,NH_3$ ist von Widmann[1]) dargestellt worden. Es ist mir nicht gelungen, dieses Salz zu erhalten und glaube ich auch nicht, dass dieses wasserfreie Salz existiert.

Fünfzehn g des fein gepulverten Silberwolframats wurden in 50 cc zehnprozentiger Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen gelöst. Die vom ungelösten Silbersalze heiss filtrierte Lösung schied beim Erkalten nichts ab. Die klare ammoniakalische Lösung wurde auf 60° erwärmt und mit so viel Alkohol versetzt, bis eine deutliche Trübung, die bei weiterem Erwärmen nicht verschwand, sichtbar war. Die Trübung wurde durch ein Paar Tropfen Ammoniak entfernt. Beim Erkalten schied sich auch in diesem Falle nichts ab. Die noch klare Lösung wurde daher mit einem Überschuss von Alkohol versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag ausfiel, von dem die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der dann rasch zwischen Fliesspapier getrocknet wurde. Der Analyse unterworfen ergab er folgende Werte:

Substanz: 0,3012 g

0,0584 g Ag

20,83 % Ag_2O

0,1897 g WO_3

62,98 % WO_3.

[1]) Widmann, Bulletin d. l. soc. chim. d. Paris [2] 20, 64

Substanz: 0,2596 g
0,0955 g Pt
6,42 % NH_3.

Substanz: 0,3022 g
0,0306 g H_2O
10,13 % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molelekularverhältnisse zu:

$$\left.\begin{array}{ll} Ag_2O & 20{,}83 : 232 = 0{,}090 \\ WO_3 & 62{,}98 : 232 = 0{,}272 \\ NH_3 & 6{,}42 : 17 = 0{,}374 \\ H_2O & 10{,}13 : 18 = 0{,}563 \end{array}\right\} 1 : 3 : 4 : 6.$$

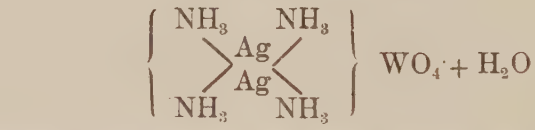
Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$Ag_2(NH_4)_4W_3O_{12} + 4H_2O.$$

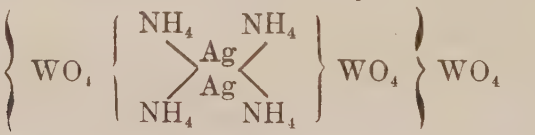
	Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O	21,01	20,83
WO_3	63,04	62,98
NH_3	6,16	6,42
H_2O	9,83	10,13.

Dieses Silberammoniumwolframat war bisher nicht bekannt. Es ist als ein wirkliches Doppelsalz von Silberwolframat — Ag_2WO_4 und Ammoniumwolframat $(NH_4)\ 2WO_4$ aufzufassen. Die Entstehung dieses Doppelsalzes ist darauf zurückzuführen, dass das von mir angewandte Silberwolfromat durch Ammoniak zunächst in normales Silberwolframat und normales Ammoniumwolframat gespalten wurde. Beim Behandeln der ammonikalischen Lösung mit Alkohol fällt dann das in verdünntem Alkohol schwerer lösliche Ammoniumwolframat aus, während

das vorher beschriebene Ammoniaksilberwolframat in verdünntem Alkohol viel leichter löslich ist. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die vier Ammoniakmoleküle und das Wassermolekül im Ammoniaksilberwolframat nur sehr lose mit dem Silberwolframat verbunden sind; ihre Abspaltung daher leicht zu erreichen und ihr Ersatz durch eine gleiche Anzahl Molekel Ammonium in Form von Ammoniumwolframat ohne Schwierigkeiten stattfindet. Aus diesem Grunde könnte man nach Werner dem Ammoniaksilberwolframat die Konstitution:



zuschreiben. An Stelle der vier Neutralteile Ammoniak wäre dann in dem von mir dargestellten Silberammoniumwolframat zwei Moleküle Ammoniumwolframat eingetreten, so dass diesem letzteren Salze die Konstitution:



zukommen würde. Das Silberammoniumwolframat bildet einen weissen, mikrokrystallinischen Körper, der in kaltem Wasser sich schwer löst; von heissem Wasser wird er in unlösliches Silberwolfromat und in lösliches Ammoniumwolframat verwandelt.

Zur Untersuchung der Silberwolframate wurde folgendermassen verfahren. Die feingepulverte Substanz wurde mit wenig Wasser befeuchtet und mit

4—6 cc verdünnter Salpetersäure versetzt, welche das Salz unter Abscheidung von flockiger, gelber Wolframsäure zersetzt. Man digiriert hierauf mit Salpetersäure in der Wärme und dampft auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren zur staubigen Trockene ein. Dieses Behandeln mit Salpetersäure und Eindampfen zur Trockene wurde noch zweimal wiederholt, um die Wolframsäure vollständig abzuscheiden. Darauf setzte man einige cc Salpetersäure und heisses Wasses hinzu, lässt absitzen, filtriert und wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, da beim Auswaschen mit reinem Wasser die Wolframsäure leicht durch das Filter läuft. Die getrocknete Wolframsäure wurde möglichst vom Filtrum entfernt, dieses für sich verascht und nachdem die Filterasche mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt und die Hauptmenge der Wolframsäure hinzugefügt war, wurde nach starkem Glühen gewogen. Im Filtrate wurde das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber gefällt und als metallisches Silber gewogen.

Silbervanadat.

Zu einer frisch bereiteten schwach alkalisch reagierenden heissen Lösung von 17,5 g Ammoniummetavanadat, gelöst in 600 cc Wasser, wurden genau 25,5 g reines Silbernitrat hinzugefügt. Es fiel sofort ein orangeroter, flockiger Niederschlag aus, der nach einigem Erwärmen sich zusammenballte und gut absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und wiederholt durch Dekantieren mit

heissem Wasser und hierauf auf der Nutsche gut ausgewaschen, bis das gebildete Ammoniumnitrat entfernt war. Das abgesaugte Salz wurde hierauf auf einem Wasserbade getrocknet. Der so getrocknete Niederschlag ergab bei der Analyse folgendes:

Substanz: 0,8961 g

0,4593 g Ag

55,05 % Ag_2O

0,3952 g V_2O_5

44,10 % V_2O_5.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

$$\left.\begin{array}{l} Ag_2O - 55{,}05 : 232 = 0{,}237 \\ V_2O_5 \quad 44{,}10 : 182 = 0{,}241 \end{array}\right\} 1:1.$$

Dieses Vanadat hat daher die Zusammensetzung:

$AgVO_3$.

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	56,04	55,05
V_2O_5	43,96	44,10.

Dieses Silbervanadat ist bisher nicht bekannt. Berzelius[1]) gibt allerdings an, dass Ammoniummetavanadat in einer Lösung von Silbernitrat einen weissen bis blassgelben Niederschlag hervorbringt, der sich in Salpetersäure auflöst; jedoch gibt er über die Zusammensetzung des so erhaltenen Niederschlags nichts an. Das Silbervanadat bildet ein orangerotes, amorphes Pulver, welches in heissem Wasser so gut wie unlöslich ist, in Salpetersäure löst es sich dagegen ziemlich leicht auf. Von

[1]) Berzelius, Handbuch der anorganischen Chemie.

Schwefelnatrium und Natronlauge wird es zu Schwefelsilber resp. zu Silberoxyd zersetzt.

Ammoniaksilbervanadate.

12 g des von mir dargestellten Silbervanadats wurden in 30 cc heissem zehnprozentigen Ammoniak gelöst. Die vom ungelösten Silbersalze filtrierte, farblose Lösung, schied beim Erkalten nichts ab. Dagegen bildeten sich aus derselben beim Verdunsten über Natronkalk kleine, zitronengelbe, warzenähnliche Krystalle, die nach dem Abgiessen der Mutterlauge zwischen Fliesspapier getrocknet und dann der Analyse unterworfen wurden.

Substanz: 0,6034 g
0,2926 g Ag
52,09 % Ag_2O
0,2440 g V_2O_5
40,44 % V_2O_5.

Substanz: 0,4719 g
0,1960 g Pt
7,24 % NH_3.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O 52,09 : 232 = 0,225
V_2O_5 40,44 : 182 = 0,222 } 1 : 1 : 2.
NH_3 7,24 : 17 = 0,426

Demnach entspricht dieses Salz der Zusammensetzung:

$$Ag_2O + V_2O_5 + 2\,NH_3$$

oder

$$AgVO_3 . NH_3.$$

Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O 51,79	52,09
V_2O_5 40,63	40,44
NH_3 7,59	7,24.

Dieses Doppelsalz krystallisiert in schönen schwachgelblich gefärbten Warzen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind. Von heissem Wasser werden sie wie alle Ammoniaksilbersalze in ihre Komponenten zersetzt, unter Abscheiden von Silbermetavanadat und Abgabe von Ammoniak. Diese Zersetzung in Ammoniak und Silbervanadat wird vollständig erreicht durch zweistündiges Kochen des Salzes mit Wasser. Auch beim längeren Liegen an der Luft verlieren die Krystalle etwas Ammoniak und nehmen demzufolge eine rötliche Farbe an. Von Natron- oder Kalilauge wird das Doppelsalz unter Bildung von Knallsilber, von Schwefelnatrium zu Schwefelsilber und Natriumsulfovanadat zerzetzt.

10 g frisch gefälltes Silbermetavanadat wurden in ca. 40 cc Ammoniak in der Wärme gelöst. Die auf 60° erwärmte, klare Lösung wurde so lange mit 96prozentigem Alkohol versetzt, bis eine schwache Trübung, die beim Umrühren nicht verschwand, sichtbar war. Die Trübung beseitigte man durch ein Paar Tropfen Ammoniak, da sonst sich nach längerem Stehen ein gelbes Öl ausscheidet. Nach 10- bis 12stündigem Stehen schieden sich eine Menge gelbgefärbter Warzen ab, die am Boden der Schale festhafteten. Diese wurden von der Mutterlauge befreit und vorsichtig zwischen Fliesspapier

getrocknet. Der Analyse unterworfen ergaben sie folgende Daten:

Substanz: 0,7913 g
0,3564 g Ag
48,37 % Ag_2O
0,3085 g V_2O_5
38,99 % V_2O_5.

Substanz: 0,3205 g
0,2448 g Pt
13,32 % NH_3.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O 48,37 : 232 = 0,208
V_2O_5 38,99 : 182 = 0,214
NH_3 13,32 : 17 = 0,784
} 1 : 1 : 4.

Dem Salz kommt also die Formel zu:

$$Ag_2O + V_2O_5 + 4\,NH_3$$

oder

$$AgVO_3 . 2NH_3.$$

	Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O	48,13	48,37
V_2O_5	37,76	38,99
NH_3	14,11	13,32.

Dieses Ammoniaksilbervanadat verhält sich in seinen Eigenschaften vollständig gleich dem mit einem Molekül Ammoniak krystallisierenden Doppelsalze. Es bildet ebenfalls warzenförmige Krystalle. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, von heissem Wasser wird es dagegen in seine Komponenten zerlegt. Eine vollständige Zersetzung in Silbervanadat und Ammoniak erleidet es bei zweistündigem Kochen mit Wasser, was daraus folgt, dass der

Niederschlag dann frei von Ammoniak ist. Natronlauge und Schwefelsilber zersetzen es unter Bildung von Knallsilber resp. Schwefelsilber.

Sowohl das mit einem Molekül Ammoniak wie auch das mit zwei Molekülen Ammoniak krystallisierende Ammoniaksilbervanadat enthalten kein Krystallwasser und beide Salze unterscheiden sich daher von den vorher beschriebenen Ammoniaksilbermolybdaten und -Wolframaten. Dem Äusseren nach sind beide Ammoniaksilbervanadate mit einander zu verwechseln ähnlich. Die Farbe sowohl als auch die Krystallform des ersten Salzes wird durch das Hinzutreten eines zweiten Moleküls Ammoniak nicht verändert. Aus diesem Grunde könnte man zu der Vermutung kommen, dass das Ammoniak nicht zwischen Silber und Vanadinsäure eingetreten ist und dass man es hier mit einer additiven Verbindung zu tun hätte, in der das Ammoniak die Rolle des Krystallwassers übernommen hat. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass das Ammoniummetavanadat eine wenig beständige Verbindung ist, so ist die Annahme berechtigt, dass in dem Ammoniaksilbervanadat sich das festere Ammoniaksilber mit Vanadinsäure verbunden hat. Die Konstitution dieser Verbindung wäre dann:

$$AgNH_3 - VO_3.$$

In dem zweiten Ammoniaksilbervanadat tritt dagegen wieder Ammoniaksilber mit der mit einem Molekül Ammoniak behafteten Vanadinsäure zusammen, so dass dieser Verbindung die Struktur:

$$AgNH_3 — NH_3VO_3$$

zukommen wird.

Zur Analyse der Silbervanadate wurde die abgewogene Menge des fein pulverisierten Salzes mit 10 bis 20 cc einer gesättigten, wässrigen Lösung Schwefeldioxyd in einer Porzellanschale übergossen und zunächst auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Sobald die Lösung rein blau geworden war, wurde sie eingedampft und der Rückstand mit 50 cc Wasser, dem 2 cc Salpetersäure zugefügt waren, aufgenommen. Aus der so erhaltenen klaren blauen Lösung fällte ich durch Salzsäure das Silber als Chlorsilber aus, das ich als metallisches Silber wog. Das auf ein kleines Volumen eingedampfte blaue Filtrat wurde in einen gewogenen Porzellantiegel hineingespült, zunächst auf dem Wasserbade eingedampft, dann über drei Drahtnetzen zur Entfernung der Schwefelsäure und schliesslich bis zur Rotglut erhitzt. Die geschmolzene rote Masse ist Vanadinpentoxyd und wird als solches gewogen.

Silberphosphat.

Zu einer heissen, verdünnten Lösung von 35 g Dinatriumphosphat, die in 800 cc Wasser gelöst waren, wurde eine ebensolche von 51 g Silbernitrat hinzugefügt. Es schied sich sofort ein gelber, amorpher Niederschlag ab, der durch mehrmaliges Waschen mit heissem Wasser vom Natriumnitrat befreit wurde. Nach dem Absaugen wurde er auf dem Wasserbade getrocknet. Das so getrocknete Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

Substanz: 0,8152 g
0,6355 g Ag
83,73 % Ag_2O
0,2183 g $Mg_2P_2O_7$
17,01 % P_2O_5.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

$$\left.\begin{array}{ll} Ag_2O & 83{,}73 : 232 = 0{,}361 \\ P_2O_5 & 17{,}01 : 142 = 0{,}120 \end{array}\right\} 3 : 1.$$

Demnach entspricht das Salz der Formel:

$$Ag_3PO_4.$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	83,05	83,73
P_2O_5	16,95	17,01.

Dieses Silberphosphat ist bereits von Mitscherlich[1]), Berzelius[2]) und Graham[3]) erhalten und beschrieben worden. Das Silberphosphat bildet im frischen Zustande ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches sich beim Erhitzen bräunt und am Lichte allmählich dunkler wird. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, löst sich dagegen ziemlich leicht in Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniak, Ammoniumkarbonat, wie überhaupt in den meisten Ammoniumsalzen.

Ammoniaksilberphosphate.

Ein Ammoniaksilberphosphat zu erhalten, hat zuerst Reychler[4]) versucht. Er konnte jedoch weder durch Verdampfen einer gesättigten ammoniakalischen Silberphosphatlösung, noch durch Überleiten von trockenem Ammoniak über Silberphosphat ein Salz von konstanter Zusammensetzung erhalten.

---

[1]) Mitscherlich,
[2]) Berzelius,
[3]) Graham,
} Poggend. Ann. 32, 45.

[4]) Reychler, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch, 1884, 1840.

Er gibt als Formel für die schliesslich von ihm gewonnenen Verbindungen an: $Ag_3PO_4 + 3-4NH_3$, so dass ihm wahrscheinlich Gemische verschiedener Ammoniaksilberphosphate vorgelegen haben. Später erwähnt Widmann[1]), dass er ein Salz von der Formel $Ag_3PO_4 + 4NH_3$, durch Verdunsten einer Lösung von Silberphosphat in Ammoniak in einem Exiccator über Calciumoxyd und Ammoniumchlorid, erhalten habe.

Um diese Angabe zu prüfen, löste ich 20 g Silberphosphat in konzentriertem Ammoniak unter schwachem Erwärmen auf. Aus der klaren Lösung schieden sich nach längerem Stehen unter einer mit Natronkalk beschickten Glocke farblose, glasglänzende Krystalle ab, welche an den Gefässwandungen fest anhafteten. Bei der Analyse der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle ergab sich folgendes:

Substanz: 0,3633 g
0,2332 g Ag
68,95 % Ag_2O
0,0951 g Mg_2P_2O7
13,50 % P_2O_5.

Substanz: 0,1677 g
0,1198 g Pt
12,39 % NH_3.

Substanz: 0,5372 g
0,0937 g Verlust bei 115°
17,44 % $H_2O + NH_3$
$17,44 - 12,79 = 4,65$ % H_2O.

[1]) Widmann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1884, 2284.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

$$\left.\begin{array}{ll} Ag_2O & 68{,}95 : 232 = 0{,}297 \\ P_2O_5 & 13{,}50 : 142 = 0{,}096 \\ NH_3 & 12{,}79 : 17 = 0{,}752 \\ H_2O & 4{,}65 : 18 = 0{,}258 \end{array}\right\} 3 : 1 : 8 : 2.$$

Dem Salz kommt also die Formel zu:

$$2Ag_3PO_4 + 8\,NH_3 + 2\,H_2O$$

oder

$$Ag_3PO_4.4NH_3 + H_2O.$$

	Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O	68,91	68,95
P_2O_5	14,06	13,50
NH_3	13,46	12,79
H_2O	3,57	4,65

Das Ammoniaksilberphosphat wird schon bei gewöhlicher Temperatur durch Wasser zersetzt. In durchscheinendem Lichte sind die gut ausgebildeten, prismatischen Krystalle farblos und diese Farbe besitzt auch ihr Pulver; bleibt dieses an der Luft kurze Zeit liegen, so wird es an der Oberfläche gelblich gefärbt. Dieselbe Farbe nehmen auch die Krystalle an, wenn sie schwach erwärmt werden. Diese auf einen Verlust an Ammoniak beruhende Veränderung der Farbe, erreicht man sehr schnell durch Behandeln des Ammoniaksilberphosphats mit heissem Wasser. Die Eigenschaften des von mir dargestellten Salzes stimmen mit denen des von Widmann auf demselben Wege erhaltenen überein. Doch ist es mir nicht erklärlich, wie Widmann dazu gekommen ist, das Ammoniaksilberphosphat als

wasserfrei zu beschreiben, während es tatsächlich ein Molekül Krystallwasser enthält.

Zu einer heissen Lösung von 12 g Silberphosphat in 25 cc Ammoniak vom spez. Gewicht 0,91 wurde so lange 96proz. Alkohol hinzugefügt, bis die Trübung, die beim Umrühren verschwand, dauernd blieb. Da beim Erkalten der Lösung sich nichts ausschied, so wurde dieselbe mit einem Überschuss von Alkohol versetzt. Es fiel ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit ammoniakalischem Alkohol und schliesslich mit ammoniakalischem Äther nachgewaschen wurde. Das zwischen Fliesspapier getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

Substanz: 0,4641 g
0,2674 g Ag
61,88 % Ag_2O
0,0890 g Mg_2P_2O7
12,27 % P_2O_5.

Substanz: 0,1861 g
0,1309 g Pt
12,27 % NH_3.

Substanz: 0,4081 g
0,1047 g Verlust bei 115°
25,41 % $H_2O + NH_3$

$25{,}41 - 12{,}27 = 13{,}14$ % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O	$61{,}88 : 232 = 0{,}267$	3 : 1 : 8 : 8.
P_2O_5	$12{,}27 : 142 = 0{,}088$	
NH_3	$12{,}27 : 17 = 0{,}722$	
H_2O	$13{,}14 : 18 = 0{,}730$	

Demnach ist dem Salze die Formel zuzusprechen:

$$Ag_3PO_4 . 4\,NH_3 . + 4\,H_2O.$$

	Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O	62,25	61,88
P_2O_5	11,70	12,27
NH_3	12,16	12,27
H_2O	12,88	13,14

Dieses Ammoniaksilberphosphat ist noch nicht bekannt und unterscheidet sich von dem ersteren durch seinen grösseren Wassergehalt. In seinen Eigenschaften gleicht dieses Ammoniaksilberphosphat dem mit einem Molekül Wasser erhaltenen. So löst es sich in kaltem Wasser nur unter teilweiser Zersetzung auf, während es von heissem Wasser ziemlich leicht in seinen Komponenten zerlegt wird. An der Luft verliert dieses Salz ebenfalls Ammoniak und färbt sich daher schwach gelb an der Oberfläche. Eine vollständige Zersetzung erzielt man, wenn das Ammoniaksilbersalz eine halbe Stunde auf 100° erwärmt oder wenn die wässrige Lösung längere Zeit im lebhaften Kochen erhalten wird. Von Natronlauge und Schwefelnatrium wird es gleich allen Ammoniaksilbersalzen unter Entweichen von Ammoniak in Knallsilber resp. Schwefelsilber umgewandelt.

Zur Analyse der Ammoniaksilberphosphate wurde die fein pulverisierte Substanz in ein Paar Tropfen Salpetersäure gelöst und aus der mit Wasser verdünnten heissen Lösung das Silber als Silberchlorid mit Salzsäure gefällt, um dann als metallisches Silber gewogen zu werden. Das saure Filtrat wurde

mit einer zur Fällung der Phosphorsäure hinreichenden Menge von Magnesiumammoniumchlorid ($MgCl_2 + 6\,NH_3HCl$) versetzt, stark ammoniakalisch gemacht und das nach 24stündigem Stehen abfiltrierte Magnesiaammoniumphosphat als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Silberarsenat.

Durch Vermischen einer Lösung von Silbernitrat (10:700) mit einer ebensolchen heissen Lösung von 7,2 g Dinatriumarsenat entstand ein brauner Niederschlag, der sich nach längerem Erwärmen gut absetzte und dann wiederholt mit heissem Wasser dekantiert wurde, bis das Waschwasser keine Flammenreaktion auf Natrium mehr zeigte. Der auf dem Wasserbade getrocknete Niederschlag zeigte nach der Analyse folgende Zusammensetzung:

Susbtanz: 0,7511 g

0,5712 g Ag

76,00 % Ag_2O

0,2450 g Mg_2As_2O7

23,98 % As_2O_5.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O 76,00 : 232 = 0,328
As_2O_5 23,98 : 222 = 0,108 } 3 : 1.

Es entspricht daher der Formel:

Ag_3AsO_4.

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	75,80	76,00
As_2O_5	24,20	23,98.

Das normale Silberarsenat ist zuerst von Kühn[1]) beschrieben worden, der es aus einer Lösung von Silbernitrat, sowohl durch Fällen derselben mit wässriger Arsensäure oder Mono- oder Diammoniumarsenat erhalten hat. Das von mir dargestellte Silberarsenat bildet ein dunkelbraunes Pulver, das an der Luft noch dunkler wird. Es ist in heissem Wasser so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich mit grösster Leichtigkeit in Ammoniak, Ammoniumkarbonat und Salpetersäure. Von Natronlauge und Schwefelnatrium wird es zu Silberoxyd resp. Schwefelsilber und zu Natriumsulfoarsenat umgesetzt.

Ammoniaksilberarsenate.

Über die Löslichkeit des Silberarsenats in wässrigem Ammoniak berichtet zuerst Scheele[2]) Doch gibt er nicht an, ob ein krystallisiertes Ammoniaksilberarsenat von ihm erhalten worden ist. Zur Herstellung einer ammonikalischen Lösung von Silberarsenat verwendete ich 15 g meines Silbersalzes, das ich in 30 cc Ammoniak in der Wärme löste. Die klare farblose Lösung setzte nach einigem Stehen in einer Glocke über Natronkalk am Boden der Schale fest haftende, farblose, glasglänzende Krystalle ab, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier der Analyse unterworfen wurden und folgende Zahlen lieferten:

Substanz: 0,4721 g

0,2853 g Ag

64,90 % Ag_2O

0,1286 g $Mg_2As_2O_7$

20,02 % As_2O_5

[1]) Kühn, Z. Pharm. 1857, 24.

[2]) Scheele, Opusc. 2, 252.

Substanz: 0,2231 g

0,1511 g Pt.

11,80 % NH_3.

Aus der Differenz wurde das Wasser bestimmt zu

3,28 % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

$$\left.\begin{array}{ll} Ag_2O & 64{,}90 : 232 = 0{,}280 \\ As_2O_5 & 20{,}02 : 222 = 0{,}091 \\ NH_3 & 11{,}80 : 17 = 0{,}694 \\ H_2O & 3{,}28 : 18 = 0{,}182 \end{array}\right\} \; 3 : 1 : 8 : 2.$$

Es ergibt sich also die Zusammensetzung zu:

$$Ag_3AsO_4 . 4\,NH_3 + H_2O.$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	63,85	64,90
As_2O_5	20,37	20,02
NH_3	12,48	11,80
H_2O	3,30	3,28

Das Salz bildet farblose, glasglänzende, das Licht stark reflektierende prismatische Krystalle, die dem entsprechenden Ammoniaksilberphosphat ($Ag_3PO_4 + 4\,NH_3 + H_2O$) wahrscheinlich isomorph sind. Das Ammoniaksilberarsenat ist von allen bisher erwähnten Ammoniak — wie auch Ammoniaksilbersalzen — am wenigsten beständig. Schon beim Lösen in kaltem Wasser zersetzt es sich fast vollständig, indem braunes Silberarsenat sich abscheidet. In dem Augenblick, wo die Krystalle aus der Mutterlauge herausgenommen werden, beginnen sie sich auch schon zu zersetzen und es hinterbleibt beim

längeren Liegen an der Luft ammoniakfreies Silberarsenat.

Ein wasserfreies Ammoniaksilberarsenat ist von Widmann[1]) beschrieben worden, von der Zusammensetzung — $Ag_3AsO_4 . 4\,NH_3$ und soll dieses Salz durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Silberarsenat über Ätzkalk entstanden sein. Es ist mir nicht möglich gewesen, dieses wasserfreie Salz zu erzielen und halte ich daher die Widmannsche Angabe für falsch.

Das von mir hergestellte Krystallwasser enthaltende Ammoniaksilberarsenat entspricht seiner Zusammensetzung und seinem Habitus nach, dem von mir erhaltenen Ammoniaksilberphosphat $Ag_3PO_4 . 4\,NH_3 + H_2O$, während aus einer ammoniakalischen Lösung des Silberphosphats mit Hülfe von verdünntem Alkohol eine zweite Verbindung von der Zusammensetzung ($Ag_3PO_4 . 4NH_3 + 4H_2O$) gewonnen werden konnte, entsteht aus einer ammoniakalischen Lösung des Silberarsenats durch Alkohol stets nur die Verbindung mit einem Molekül Wasser. Im Übrigen sind die Ammoniaksilbersalze der Phosphorsäure und Arsensäure sehr ähnlich. Von allen von mir untersuchten Ammoniaksilbersalzen unterscheiden sie sich durch ihre grosse Zersetzlichkeit. Hieraus geht hervor, dass das Ammoniak in diesen Salzen nur sehr lose gebunden sein kann und dass demnach die bei den vorher beschriebenen Salzen ausgesprochene Vermutung, Ammoniaksilber

[1]) Widmann, Bullet. d. l. soc. chim. d. Paris [2] 20, 64.

habe sich mit der mit einem Molekül Ammoniak behafteten Säure verbunden, zunächst wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Nach meiner Ansicht müsste die hier in Frage kommende Verbindung die Konstitution:

$$\left.\begin{matrix} AgNH_3 \\ AgNH_3 \\ AgNH_3 \end{matrix}\right\rangle P(NH_3)O_4 + H_2O$$

besitzen. Wenn dies der Fall ist, so ist der schnelle Zerfall dieser Verbindungen auch leicht zu erklären, indem zunächst das an der Säure haftende Molekül Ammoniak mit dem einen Molekül Krystallwasser abgespalten werden kann. Die Säure entreisst weiter dem Ammoniaksilber das Ammoniak, mit welchem sie bei der Anwesenheit von Wasser Ammoniumphosphat bildet, dass sich mit dem zugleich entstehenden fein verteiltem Silberoxyd zu Silberphosphat oder Silberarsenat umsetzt. Da diese Umsetzung bei dem vorhandenen ein Molekül Krystallwasser nur nach einander vor sich gehen kann, so ist es klar, dass das Ammoniaksilberphosphat mit vier Molekülen Krystallwasser viel schneller zum Zerfall seines Moleküls geschehen muss.

Zur Analyse der Ammoniaksilberarsenate verfuhr ich zur Abscheidung des Silbers wie bei den Silberphosphaten. Die filtrierte saure Lösung wurde zur Abscheidung von Arsensäure mit 2 g krystallisiertem Magnesiumchlorid und je nach der Menge der vorhandenen Flüssigkeit mit mehr oder weniger Ammoniumchlorid versetzt. Die Menge des angewendeten Ammoniumchlorids muss so beschaffen

sein, dass auf 100 cc Flüssigkeit mindestens 4 g Ammoniumchlorid auf 2 g krystallisiertes Magnesiumchlorid vorhanden sind. Unter diesen Umständen ist der durch Übersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak und Hinzusatz von $^1/_3$ ihres Volumens Alkohol entstandene Niederschlag von Magnesium-Ammoniumarsenat frei von basischem Magnesiasalz. Aus dem Magnesiumpyroarsenat bestimmte ich die Menge der Arsensäure.

Silberpermanganat.

Zu einer heissen Lösung von 16 g Kaliumpermanganat, die in 250 cc Wasser gelöst waren, wurden 17 g Silbernitrat gelöst in 50 cc Wasser hinzugefügt. Es schied sich ein krystallinisches Salz aus, das nachdem es sich gut abgetetzt hatte auf eine Nutsche gebracht und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen wurde. Das erhaltene Salz krystallisierte ich zweimal aus heissem Wasser um und nachdem es abgesaugt und zwischen Fliesspapier getrocknet war, wurde es analysiert:

Substanz: 0,7321 g

0,3462 g Ag

50,79 % Ag_2O

0,2789 MnS

48,61 % Mn_2O_7.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O 50,79 : 232 = 0,219
Mn_2O_7 48,61 : 219 = 0,219 } 1 : 1

woraus die Formel auf

$AgMnO_4$ folgt.

Berechnet %	Gefunden %
Ag_2O 51,10	50,79
Mn_2O_7 48,90	48,61.

Das Silberpermanganat ist zuerst von Mitscherlich[1]) dargestellt worden, der jedoch über die Zusammensetzung dieser Verbindung nichts anführt. Das von mir dargestellte Silberpermanganat bildet schöne dunkelviolette, monokline Krystalle von scheinbar rhombischem Habitus. Es löst sich in 109 Teilen kaltem Wasser, ist in heissem Wasser leichter löslich, erleidet jedoch dabei eine geringe Zersetzung unter Abscheidung von Silbermanganit. Von Natron- oder Kalilauge wird es leicht zersetzt unter Bildung von Kaliummanganat, während es durch Ammoniak in Silbermanganit übergeführt wird.

Ammoniaksilberpermanganate.

Eine Ammoniaksilberverbindung des Silberpermanganats hat angeblich Klobb[2]) erhalten, indem er eine ammoniakalische Kaliumpermanatlösung zu einer heissen Silbernitratlösung zufügte. Er erhielt auf diesem Wege einen krystallinischen Niederschlag, der durch seine Explodierbarkeit sich auszeichnete. Ausser der Angabe, dass die Verbindung Ammoniak neben Silberpermanganat enthält, hat jedoch Klobb nichts über die Zusammensetzung seines Salzes angegeben. Ich wiederholte den Klobbschen Versuch und löste zu diesem Zwecke 8 g Kaliumpermanganat in 200 cc Wasser auf. In

[1]) Mitscherlich, Poggend. Ann. 25, 310.

[2]) Klobb, Comptes rendus 103, 384.

die kalte Lösung wurde so lange ein trockener Ammoniakstrom eingeleitet, bis dieselbe gesättigt war und nichts mehr absorbierte. Zu dieser ammoniakalischen Lösung wurden 8,5 g Silbernitrat, die in 30 cc Wasser gelöst waren, hinzugefügt. Das ausgefallene krystallinische Salz wurde rasch abgesaugt, mit ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen und schliesslich zwischen Fliesspapier getrocknet. Das so getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Substanz: 0,5681 g
0,1689 g Ag
31,93 % Ag_2O
0,2007 g MnS
44,83 % Mn_2O7.

Substanz: 0,2244 g
0,1198 g Pt
9,31 % NH_3.

Das Wasser bestimmte ich aus der Differenz zu:
13,93 % H_2O.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag_2O	31,93 : 232 = 0,138	1 : 1,5 : 4 : 5,5
Mn_2O_7	44,83 : 222 = 0,202	
NH_3	9,31 : 17 = 0,548	2 : 3 : 8 : 11.
H_2O	13,93 : 18 = 0,774	

Demnach ist dem Salz die Formel zuzusprechen:
$2AgMnO_4+(NH_4)MnO_4+3\,NH_3+5\,H_2O$.

Berechnet %		Gefunden %
Ag_2O	31,69	31,93
Mn_2O_7	45,49	44,83
NH_3	9,22	9,31
H_2O	13,52	13,93

Die Klobbsche Ansicht, dass diese Nadeln ein Ammoniakpermanganat darstellen, ist daher falsch und man hat diese Verbindung als ein mit fünf Molekülen Krystallwasser behaftetes Doppelsalz von Ammoniaksilberpermanganat mit drei Molekülen Ammoniak und mit einem Molekül Ammoniumpermanganat anzusehen. Das Ammoniaksilberammoniumpermanganat bildet violette Nädelchen, die in kaltem Wasser nur schwer unter teilweiser Zersetzung löslich sind; von heissem Wasser wird das Salz sehr leicht zersetzt, indem das frei werdende Ammoniak reduzierend wirkt und Silbermanganit sich abscheidet.

Ein Ammoniaksilberpermanganat nach der bisher üblichen Methode durch Lösen des Silbersalzes in Ammoniak gelang mir wegen der Schwerlöslichkeit und besonders wegen der äusserst leichten Zersetzbarkeit des Silberpermanganats nicht. Es wurden mehrere Versuche sowohl in der Kälte, wie auch in der Wärme angestellt, die aber resultatlos blieben.

Zunächst wurde ein Versuch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur angestellt, indem 2 g Silberpermanganat in 150 cc ammoniakhaltigem Wasser gelöst wurden. Die vom ungelösten Silbersalze filtrierte Lösung schied beim Zufügen von gesättigtem ammoniakalischen Alkohol nichts ab. Nach längerem

Stehen aber begann die Lösung sich zu reduzieren unter Abscheiden von Silbermanganit.

Ein zweiter Versuch, das Silberpermanganat in ammoniakhaltigem Wasser in der Wärme aufzulösen, lehrte bloss, dass das Silberpermanganat sich leicht unter Ausscheiden von Silbermanganit zersetzt.

Zur Analyse der Silberpermanganate wurden diese mit wässriger schwefliger Säure übergossen, wobei sich sofort metallisches Silber ausscheidet. Nachdem die überschüssige schweflige Säure durch Abdampfen entfernt war, wurde durch einige Tropfen Salpetersäure alles in Lösung gebracht und das Silber mittelst Salzsäure gefällt, um als metallisches Silber gewogen zu werden. In dem ammoniakalischen Filtrate fällte ich das Mangan mit Schwefelammonium. Nachdem sich der Mangansulfidniederschlag gut abgesetzt hatte und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nachgewaschen und getrocknet, wurde er mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome in wasserfreies Schwefelmangan übergeführt.

Das Ammoniak wurde durch Destillation mit Schwefelnatriumhaltiger Natronlauge bestimmt. Damit aber das entweichende Ammoniak nicht durch die Übermangansäure oxydiert werde, habe ich die fein pulverisierte Substanz zunächst mit einigen cc schwefliger Säure versetzt und nachdem dieselbe vollständig reduziert war, fügte ich zunächst 10 cc einer konzentrierten Natriumsulfidlösung, dann noch 5 cc einer 20prozentigen Natriumhydrooxydlösung zu und destillierte das Ammoniak wie bereits angegeben, ab.

Silberferricyanid.

Zu einer siedend heissen Lösung von 11 g Kaliumferricyanid setzte man eine Lösung von 15,5 g Silbernitrat hinzu. Man filtriert den ausgewaschenen orangegelben Niederschlag von Silberferricyanid ab und wäscht ihn so lange mit heissem Wasser aus, bis einige Tropfen des Waschwassers mit Kaliumchromat keine Färbung mehr ergeben. Der Niederschlag wurde hierauf auf dem Wasserbade getrocknet und die so getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Werte:

Substanz: 0,5568 g
0,3377 g Ag
60,65 % Ag
0,0849 g Fe_2O_3
10,67 % Fe.

Cyan bestimmte ich aus der Differenz zu:
28,68 % CN.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag	60,65 : 108 = 0,562	1 : 3 : 6.
Fe	10,67 : 56 = 0,191	
CN	28,68 : 26 = 1,103	

Demnach entspricht die Zusammensetzung:

Ag_3FeCN_6.

Berechnet %		Gefunden %
Ag	60,45	60,65
Fe	10,45	10,67
CN	29.10	28,68.

Dieses Silberferricyanid ist zuerst von Gintl[1]) als gelber Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_3FeCN_6 erhalten worden. Das von mir erhaltene Salz bildet ein orangefarbenes Pulver, das in kaltem Wasser ganz unlöslich ist, heisses Wasser löst es merklich, dagegen löst es sich in Ammoniak nur dann ziemlich leicht, wenn Silbernitrat, Kaliumferricyanid und Ammoniumsalze zugegen sind.

Ammoniaksilberferricyanide.

Zur Herstellung von Ammoniakverbindungen des Silberferricyanids wurden 10 g des fein gepulverten Silbersalzes mit 50 cc 10 prozentigem Ammoniak versetzt. In der Kälte löst sich das Salz nur wenig, bei längerem Erwärmen dagegen bedeutend leichter auf, während ein Teil in Gestalt eines braunen Pulvers von anscheinend Eisenhydrooxyd sich absetzte. Von letzterem wurde die ammoniakalische, heisse Läsung abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich farblose, durchsichtige Krystalle ab, die nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier bei der Analyse folgende Werte ergaben:

Substanz: 0,3920 g
0,2134 g Pt
9,49 % NH_3

Substanz: 0,3738 g
0,1168 g Verlust bei 110°
20,35 % H_2O+NH_3

$20{,}35 - 9.49 = 10{,}86$ % H_2O.

---

[1]) Gintl; Journ. f. prktsch. Chem. 108, 109.

Substanz: 0,4284 g

0,2753 g Ag

64,26 % Ag.

Cyan bestimmte ich aus der Differenz zu:

15,39 % CN.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag	64,26 : 108 = 0,595	1 : 1 : 1 : 1.
NH_3	9,49 : 17 = 0,558	
CN	15,39 : 26 = 0,592	
H_2O	10,86 : 18 = 0,600	

Somit hat dieser Körper die Zusammensetzung:

$$AgCN . NH_3 + H_2O$$

	Berechnet %	Gefunden %
Ag	63,90	64,26
CN	15,38	15,39
NH_3	10,06	9,49
H_2O	10,65	10,86.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Silberferricyanid letzteres zerstört worden ist, indem unter Abspaltung von Silbercyanid, das sich in Ammoniak aufgelöst hatte, Ammoniumcyanid und Eisenhydrooxyd entstanden ist. Diese Zersetzung ist insoweit bemerkenswert, als durch Behandeln von Ferro- oder Ferricyanverbindungen mit starken Basen eine so weit gehende Zersetzung nur schwer zu erreichen ist. Gewöhnlich entstehen nur Ferrocyanverbindungen ohne dass Eisenhydrooxyd abgeschieden wird.

Das Ammoniaksilbercyanid bildet farblose, seidenartige Blättchen, die in kaltem Wasser unter teilweiser Zersetzung sehr schwer löslich sind. An der Luft verlieren sie leicht Ammoniak und gehen demzufolge in unlösliches Silbercyanid über. Noch leichter und vollständiger geht diese Zersetzung vor sich, wenn das Salz mit heissem Wasser längere Zeit gekocht wird oder wenn die Krystalle auf 100° erhitzt werden. Von Natronlauge und Schwefelsilber wird das Ammoniaksilbercyanid in Knallsilber resp. Schwefelsilber zersetzt.

Ein wasserfreies Ammoniaksilbercyanid ist von Liebig und Redtenbacher[1]) beschrieben worden, indem sie zu einer heissen mit Cyanwasserstoffsäure gesättigten Ammoniaklösung Silbernitrat hinzufügten. Auf diese umständliche Weise haben sie ziemlich grosse, farblose Tafeln von der Zusammensetzung ($AgCN.NH_3$) erhalten.

Die Analyse des Ammoniaksilbercyanids wurde ausgeführt durch Erhitzen der abgewogenen Menge im Leuchtgasstrome und Glühen des Rückstandes an der Luft. Es bleibt metallisches Silber zurück, welches gewogen wurde.

Da das komplexe Silberferricyanid in ammoniakalischer Lösung bei Siedetemperatur zum grössten Teile in seine Komponenten zerlegt wird, so wurde ein zweiter Versuch, durch Lösen des Silbersalzes in zehnprozentigem Ammoniak bei 30° angestellt. Auch bei dieser niedrigen Temperatur zersetzt sich

[1]) Liebig u. Redtenbacher, Liebigs Ann. 38, 129.

ein beträchtlicher Teil des Silberferricyanids, da sich beim Erkalten einer klaren Lösung von 5 g des Silbersalzes in 40 cc 30° erwärmtem Ammoniak ein ziegelrotes, krystallinisches Salz ausfiel, das unter dem Mikroskop betrachtet, neben roten auch farblose Krystallchen enthielt. Auf mechanischer Weise habe ich die rotgefärbten Krystalle zu isolieren versucht und analysiert. Die hierbei gewonnenen Resultate bringen mich zu der Vermutung, dass wahrscheinlich ein Ammoniaksilberferricyanid existiert, dem die Formel $Ag_3FeCy_6 + NH_3 + 3\,H_2O$ zukommen dürfte.

Da also Silberferricyanid in ammoniakalischer Lösung schon bei 30° nicht beständig ist, so wurden 5 g des Silbersalzes bei Zimmertemperatur mit 35 cc 10prozentigem Ammoniak versetzt. Die vom ungelösten Silbersalz abfiltrierte Lösung schied nach längerem Stehen nichts ab. Es wurde dann mit Ammoniak gesättigter Alkohol hinzugefügt, der einen ziegelroten Niederschlag entstehen liess. In diesem konnte man unter dem Mikroskop keine Beimengungen von weissen Krystallen mehr erkennen. Der Niederschlag wurde filtriert, mit ammoniakalischem Alkohol und ammoniakalischem Äther nachgewaschen und schliesslich zwischen Fliesspapier getrocknet. Bei der Analyse der lufttrockenen Substanz ergaben sich Zahlen, welche ebenfalls annähernd auf Ammoniaksilberferricyanidsalz von der Zusammensetzung:

$$Ag_3FeCN_6 . NH_3 + 3\,H_2O$$

schliessen lassen. Es war mir jedoch nicht möglich, diese Verbindung so zu isolieren, dass man ein Vor-

handensein derselben durch analytische Zahlen bestätigen kann. Meist wurde der Eisengehalt bedeutend höher gefunden als der oben erwähnten Zusammensetzung entspricht.

Silbersulfocyanid.

Zu einer nahe zum Sieden erhitzten Lösung von 14 g Ammoniumsulfocyanid wurden 34 g Silbernitrat hinzugefügt. Der käsige, in der Wärme sich zusammenballende Niederschlag wurde so oft mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Kaliumchromat keine Reaktion auf Silber mehr ergab. Der gut abgesaugte und zwischen Fliesspapier lufttrocken gemachte Niederschlag ergab bei der Analyse folgende Daten:

Substanz: 0,5798 g

0,3761 g Ag

64,87 % Ag.

Schwefel und Cyan bestimmte ich aus der Differenz zu: 35,13 %.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Ag} \quad 64{,}67 : 108 = 0{,}601 \\ \text{CNS} \quad 35{,}13 : 58 = 0{,}606 \end{array}\right\} \; 1 : 1.$$

Demnach entspricht das Salz der Zusammensetzung:

AgCNS.

Berechnet %		Gefunden %
Ag	65,06	64,87
CNS	34,94	35,13

Dieses Silbersulfocyanid wurde zuerst von Porret[1]) und Liebig[2]) dargestellt. Es ist in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ammoniak, unlöslich.

Ammoniaksilbersulfocyanide.

Zur Darstellung eines Ammoniaksalzes des Silbersulfocyanids verfuhr ich so, dass ich zu einer heissen konzentrierten Ammoniumsulfocyanidlösung in kleinen Anteilen so lange Silbersulfocyanid zufügte, als sich dasselbe darin löste.

Die klare farblose Lösung schied beim Erkalten nichts ab. Ein Teil derselben wurde mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt, wodurch ein krystallinisches Salz ausfiel. Die abgesaugte und rasch zwischen Fliesspapier getrocknete Verbindung ergab, der Analyse unterworfen, folgende Werte:

Substanz: 0,4937 g
0,2670 g Ag
54,08 % Ag.

Substanz: 0,3127 g
0,1402 g Pt
7,82 % NH_3.

Substanz: 0,6364 g
0,1080 g Verlust bei 115°
17,08 % NH_3+H_2O

$17{,}08 - 7{,}82 = 9{,}26$ % H_2O.

Schwefel und Cyan wurden aus der Differenz bestimmt zu: 28,84 %.

---

[1]) Porret, Phil. Trans. 1814, 527.
[2]) Liebig, Poggend. Ann. 15, 546.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

$$\left.\begin{array}{lll} Ag & 54{,}08 : 108 = 0{,}501 \\ CNS & 28{,}84 : 58 = 0{,}497 \\ NH_3 & 7{,}82 : 17 = 0{,}460 \\ H_2O & 9{,}26 : 18 = 0{,}514 \end{array}\right\} 1:1:1:1.$$

Demnach hat das Salz die Zusammensetzung:

$$AgCNS.NH^3 + H_2O$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag	53,73	54,08
CNS	28,85	28,84
NH_3	8,46	7,82
H_2O	8,96	9,26.

Das Ammoniaksilbersulfocyanid bildet farblose, seidenartige Blättchen, die sich in kaltem Wasser unter teilweiser Zersetzung schwer lösen. An der Luft verliert das Salz leicht Ammoniak und wird daher undurchsichtig und matt. Eine vollständige Zersetzung in Ammoniak und Abscheiden von Silbersulfocyanid erzielt man beim längeren Kochen des fein pulverisierten Salzes mit Wasser. Die Bildung dieses Ammoniaksilbersulfocyanids ist wahrscheinlich so zu erklären, dass das leicht lösliche, zuerst entstehende Ammoniaksilberammoniumrhodanid beim Hinzufügen von Ammoniak zersetzt wird, indem schwer lösliches Ammoniaksilbersulfocyanid ausfällt und Ammoniumsulfocyanid in Lösung bleibt.

Ein wasserfreies Ammoniaksilbersulfocyanid von der Zusammensetzung $AgCNS + NH_3$ ist nach derselben Weise von Gintl[1]) und Gössmann[2]) dar-

[1]) Gintl, Journ. f. prktsch. Chem. 1869, 316.

[2]) Gössmann, Liebigs Ann. 100, 76.

gestellt und beschrieben worden. Es ist mir nicht gelungen, dieses wasserfreie Salz zu erhalten und glaube ich daher annehmen zu dürfen, dass ein wasserfreies Salz nicht existenzfähig ist.

Ein zweiter Teil der erkalteten Silbersulfocyanid-Ammoniumsulfocyanidlösung wurde zur Krystallisation unter einer mit Schwefelsäure beschickten Glocke gebracht, welche evakuiert wurde. Nach einigem Stehen schieden sich grosse, farblose Krystalle ab, die von der Mutterlauge abgegossen und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Das so getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Werte:

Substanz: 0,9049 g
0,1758 g Ag
19,43 % Ag.

Substanz: 0,3133 g
0,2761 g Pt
15,37 % NH_3.

Wasserstoff, Schwefel und Cyan bestimmte ich aus der Differenz zu: 65,20 % HCNS.

Hieraus berechnen sich die Molekularverhältnisse zu:

Ag	19,43 : 108 = 0,180	1 : 6 : 5.
HCNS	65,20 : 59 = 1,105	
NH_3	15,37 : 17 = 0,904	
H_2O	00,00 ———	

Demnach ist dem Salze die Formel zuzusprechen:

$$AgCNS + 5\ NH_3HCNS.$$

Berechnet %		Gefunden %
Ag	19,78	19,43
HCNS	64,65	65,20
NH_3	15,57	15,37.

Das Ammoniaksilberammoniumsulfocyanid bildet farblose, glasglänzende, das Licht stark reflektierende, in mehreren Centimetern lange prismatische Krystalle von rhombischem Habitus. Die Bildung dieses so leicht zersetzbaren Salzes ist eine rein additive, indem fünf Molekel Ammoniumsulfocyanid mit einem Molekel Silbersulfocyanid sich verbunden haben. Doch ist das Doppelsalz wegen der lockeren Bindung der beiden Rhodansalze so leicht zersetzbar, dass es durch kaltes Wasser in seinen Komponenten Silbersulfocyanid und Ammoniumsulfocyanid zerlegt wird, indem ersteres ausfällt und letzteres in Lösung bleibt. Von Ammoniak wird es ebenfalls zerzetzt, indem Ammoniumrhodanid in Lösung bleibt und das gebildete schwer lösliche Ammoniaksulfocyansilber, ausfällt. Nach demselben Verfahren hat Fleischer[1]) ein Salz von folgender Zusammensetzung $ACNS.NH_4CNS$ erhalten.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefasst die folgenden:

1. Die dargestellten Verbindungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

[1]) Fleischer, Liebigs Ann. 179, 225.

2. Bezüglich des Zusammenhangs der Ammoniaksilbersalze gilt folgendes:

a) Die mit einem Molekül Silber verbundene Anzahl von Ammoniakmolekülen beträgt gewöhnlich zwei oder vier.

b) Die Ammoniaksilbersalze enthalten meistens Krystallwasser und sind mit wachsender Menge der Krystallwassermoleküle um so leichter zersetztlich.

c) Die beständigsten Ammoniaksilbersalze bilden die zweibasischen Säuren, während die der Ferrocyan- und Ferricyanwasserstoffsäure entsprechenden Säuren keine Ammoniaksilbersalze geben.

d) Manche Ammoniaksilbersalze geben mit Ammoniumsalz Doppelverbindungen, ohne dass dadurch die Zersetzlichkeit von diesen Ammoniaksalzen grösser oder geringer wird.

3. Aus dem Verhalten der Ammoniaksilbersalze ergibt sich, dass ihre Konstitution weder durch die Theorie von Abegg und Bodländer noch durch die von Werner erklärt wird, sondern dass in diesen Verbindungen wahrscheinlich Silberammoniak von der Formel ($AgNH_3$) sich mit der mit einem oder zwei Molekülen Ammoniak behafteten Säure vereinigt hat.

Übersicht über die vom Verfasser dargestellten Silbersalze und die sich aus ihnen ergebenden Ammoniakverbindungen.

1. Silberchromat Ag_2CrO_4 (Frese, Jaeger und Krüss)

α) $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ (Mitscherlich, Verf.)

β) $Ag_2CrO_4 + 4NH_3 + 2\,H_2O$ (Verf.)

γ) $2\,Ag_2CrO_4 + (NH_4)2CrO_4$ (Verf.).

2. Silbermolybdat $Ag_{10}Mo_{14}O_{47}$
oder $5\,Ag_2O + 14\,MoO_3$ (Verf.)
α) $Ag_2MoO_4 . 4NH_3 + H_2O$ (Verf.)
β) $Ag_2(NH_4)MoO_4 + 2NH_3$ (Verf.).

3. Silberwolframat $Ag_6W_{10}O_{33}$
oder $3\,Ag_2O + 10\,WO_3$ (Verf.)
α) $Ag_2WO_4 . 4\,NH_3 + H_2O$ (Verf.)
β) $Ag_2(NH_4)4W_3O_{12} + 4\,H_2O$ (Verf.).

4. Silbervanadat $AgVO_3$ (Verf.)
α) $AgVO_3 + NH_3$ (Verf.)
β) $AgVO_3 + 2NH_3$ (Verf.).

5. Silberphosphat Ag_3PO_4 (Mitscherlich, Berzelius, Graham).
α) $Ag_3PO_4 . 4NH_3 + H_2O$ (Verf.)
β) $Ag_3PO_4 . 4NH_3 + 4H_2O$ (Verf.).

6. Silberarsenat Ag_3AsO_4 (Kühn)
α) $Ag_3AsO_4 . 4NH_3 + H_2O$ (Verf.).

7. Silberpermanganat $AgMnO_4$ (Mitscherlich)
α) $2\,AgMnO_4 + (NH_4)MnO_4 + 3NH_3 + 5H_2O$
(Verf.).

8. Silberferricyanid (Ag_3FeCN_6) (Rammelsberg)
α) $Ag_3FeCN_6 . NH_3 + 3H_2O$? (Verf.)
β) $AgCN . NH_3 + H_2O$ (Verf.).

9. (AgCNS) Silbersulfocyanid (Porret, Liebig)
α) $AgCNS . NH_3 + H_2O$ (Verf.)
β) $AgCNS . 5NH_3 . HCNS$ (Verf.).

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Königlichen Bergakademie zu Berlin angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, dem inzwischen verstorbenen Herrn Geheimrat Prof. Dr. Finkener und Herrn Dr. Fischer, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen und die gütige Anteilnahme an der vorliegenden Untersuchung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.